

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel RABAUD

ingénieur E. N. S. C. B.

OXYDATIONS ET DIAZOTATIONS DE DÉRIVÉS MÉSO-AMINÉS-ANTHRACÉNIQUES



Soutenue le 2 Juin 1969, devant la Commission d'Examen

M^{lle} M.L. JOSIEN

Président

MM. P. MAITTE

J. RIGAUDY

J.J. BASSELIER

} *Examineurs*

Invité



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552201_0009

UNIVERSITE DE PARIS
FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

Professeurs

Le Doyen M. ZAMANSKY

GRASSE	T Evolution des êtres organisés	Mlle CAUCHOIS	T Chimie physique
PREVOST	T Chimie organique	THELLIER	T Physique du globe
WYART	T Minéralogie et	PONCIN	T Mécanique générale
TEISSIER	T Zoologie	DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres
AUGER	T Physique quantique	CAGNIARD	T Géophysique appliq.
MONNIER	T Physiologie générale	CHAMPETIER	T Chimie macromolé- culaire
PIVETEAU	T Paléontologie	CUVILLIER	T Micropaléontologie
ROCARD	T Ohysique E.N.S.	TRILLAT	Microscopie et dif- fraction électron.
CARTAN	T Mathématiques E.N.S.	WIEMANN	T Chimie organique et structurale
LAFFITTE	T Chimie générale	VASSY	T Physique de l'at- mosphère
N..	T Géométrie supérieure		
COULOMB	T Physique du globe	DESTOUCHES	T Théorie physique
CHRETIEN	T Chimie minérale	AMIEL	T Chimie générale
BOCQUET	T Zoologie	J.P. MATHIEU	T Physique optique
KASTLER	T Physique E.N.S.	COUTEAUX	T Cytologie
EPHRUSSI	T Génétique	CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie
GAUTHERET	T Biologie végétale CPEM	FELDMANN	T Biologie végétale marine
LUCAS R.	T Recherches physiques	JOST	T Physiologie comparée
THOMAS A.	T Biologie	FORTET	T Calcul des probabi- lités et physique mathématique
MORAND	T Physique enseignement	SCHWARTZ	T Calcul différentiel et intégral
SOLEILLET	T Physique CPEM	CHOUARD	T Physiologie végétale
FORTIER	T Mécanique expérimen- tale des fluides	MALAVARD	T Aviation (technique aéronautique)
DRACH	T Biologie maritime	BRELOT	T Analyse supérieure
QUENEY	T Météorologie & dynamique de l'atmosphère		
GALLIEN	T Embryologie		

UNIVERSITY OF LEEDS

LIBRARY

- 1950 -

In Order of

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000	1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040	1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080	1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098	1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107	1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115	1116	1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123	1124	1125	1126	1127	1128	1129	1130	1131	1132	1133	1134	1135	1136	1137	1138	1139	1140	1141	1142	1143	1144	1145	1146	1147	1148	1149	1150	1151	1152	1153	1154	1155	1156	1157	1158	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165	1166	1167	1168	1169	1170	1171	1172	1173	1174	1175	1176	1177	1178	1179	1180	1181	1182	1183	1184	1185	1186	1187	1188	1189	1190	1191	1192	1193	1194	1195	1196	1197	1198	1199	1200	1201	1202	1203	1204	1205	1206	1207	1208	1209	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230	1231	1232	1233	1234	1235	1236	1237	1238	1239	1240	1241	1242	1243	1244	1245	1246	1247	1248	1249	1250	1251	1252	1253	1254	1255	1256	1257	1258	1259	1260	1261	1262	1263	1264	1265	1266	1267	1268	1269	1270	1271	1272	1273	1274	1275	1276	1277	1278	1279	1280	1281	1282	1283	1284	1285	1286	1287	1288	1289	1290	1291	1292	1293	1294	1295	1296	1297	1298	1299	1300	1301	1302	1303	1304	1305	1306	1307	1308	1309	1310	1311	1312	1313	1314	1315	1316	1317	1318	1319	1320	1321	1322	1323	1324	1325	1326	1327	1328	1329	1330	1331	1332	1333	1334	1335	1336	1337	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1347	1348	1349	1350	1351	1352	1353	1354	1355	1356	1357	1358	1359	1360	1361	1362	1363	1364	1365	1366	1367	1368	1369	1370	1371	1372	1373	1374	1375	1376	1377	1378	1379	1380	1381	1382	1383	1384	1385	1386	1387	1388	1389	1390	1391	1392	1393	1394	1395	1396	1397	1398	1399	1400	1401	1402	1403	1404	1405	1406	1407	1408	1409	1410	1411	1412	1413	1414	1415	1416	1417	1418	1419	1420	1421	1422	1423	1424	1425	1426	1427	1428	1429	1430	1431	1432	1433	1434	1435	1436	1437	1438	1439	1440	1441	1442	1443	1444	1445	1446	1447	1448	1449	1450	1451	1452	1453	1454	1455	1456	1457	1458	1459	1460	1461	1462	1463	1464	1465	1466	1467	1468	1469	1470	1471	1472	1473	1474	1475	1476	1477	
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	--

EICHHORN	T Botanique	NORMANT	T Synthèse organique
BENARD	T Chimie appliquée	YVON	T Théories physiques
DUGUE	T Statistique mathématique	COTTE	T Physique électricité
SOULAIRAC	T Psychophysiologie	DUBOIS J.E.	T Chimie organique physique
ULRICH	T Physiologie végétale appliquée	LAMOTTE	T Zoologie E.N.S.
KIRRMANN	T Théories chimiques	OLMER	T Energétique générale
CHADEFAUD	T Botanique	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
Mlle LE BRETON	T Physiologie de la nutrition	BARCHEWITZ	T Chimie physique
LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie	BROSSEL	T Physique atomique
DEVILLERS	T Anatomie comparée	BUSER	T Physiologie comparée
EHRESMANN	T Topologie algébrique	CAMUS	T Physiologie végétale
FRANÇON	T Physique SPCN	CURIEN	T Minéralogie et cristallographie
GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique	POSSOMPES	T Zoologie
GODEMENT	T Mathématiques MGP	PULLMANN	T Chimie quantique
PISOT	T Techniques mathématiques de la physique	TEILLAC	T Physique nucléaire et radioactivité
ROCH	T Géologie	VILLE	T Econométrie
SCHATZMANN	T Astrophysique	FREYMANN	T Recherches physiques
TERMIER	T Géologie générale	ROLLET	T Chimie minérale
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	Mlle JOSIEN	T Chimie SPCN
LENNUIER	T Physique MGP	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique & théorie des groupes
ROUTHIER	T Géologie appliquée	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
Mme TONNELAT	T Physique théorique	LUCAS G.	T Géologie
DIXMIER	T Mathématiques MPC	ALLARD	T Chimie physique
SOUCHAY	T Chimie générale	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales
AIGRAIN	T Electrotechnique	BRICARD	T Météorologie
BRUSSET	T Chimie systématique	Mme ALBE-FESSARD	T Psycho-physiologie
LEVY	T Physique théorique des hautes énergies	M. JULIA	T Etude des molécules naturelles complexes
Mme CHAIX	T Chimie biologique	MAGAT	T Physico-chimie des rayonnements
Mme HUREL PY	T Biologie végétale CPEM	MONOD	T Chimie du métabolisme
PANNETIER	T Chimie générale I		

BRUN	T Mécanique des fluides I	de POSSEL	T Analyse numérique
Mme DUBREIL	T Mathématiques (agrég)	CHARLOT	T Chimie analytique
Mme LELONG	T Mathématiques II E.N.S.	CHATELET	T Chimie CPEM
BELLAIR	T Géologie SPCN	MATTLER	T Physique SPCN
POUISSIÈRES	T Radiochimie	AUBOUIN	T Géologie
Mme COUTURE	T Thermodynamique et mécanique	Mme BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire et radioactivité
FRANC	Biologie animale	BOUGIS	Biologie végétale marine Villefranche s/ Mer
SCHNELL	T Botanique tropicale	RIGAUDY	T Chimie SPCN
STOLKOWSKI	T Physiologie générale	COLLONGES	T Chimie appliquée
ACHER	T Chimie biologique	DUBERT	Biochimie
BAUDOIN	T Biologie animale CPEM	NOZIERES	T Physique fondamentale
BEAUMONT	Biologie animale SPCN	CADIOT	Chimie organique
BLAMONT	Géophysique ionosphère	IVANOFF	T Océanographie physique
BOUREAU	T Botanique	FRANCOIS	Zoologie
CURIE D.	Physique MGP	TALBOT	Génie chimique
DURAND DELGA	T Géologie	Mme NOUGAREDE	Botanique
HELLER	T Physiologie végétale	BRUHAT	T Mathématiques MPC
TORTRAT	T Calcul probabilités	FOURNET	Electricité générale
CAILLEUX	T Géologie SPCN	DEHEUVELS	T Mathématiques propédeut.
MAGNAN	T Physique électricité	FURON	T Géologie SPCN
DAUDEL	T Mécanique ondulatoire	Mme GANS	T Génétique
Mme CHOQUET-BRUHAT	T Mécanique céleste et méca. anal.	GENEVES	Biologie végétale CPEM
Mlle VEIL	T Physiologie générale	HUPE	T Pétrographie
LWOFF	T Microbiologie	HOLLANDE	T Biologie générale
SIESTRUNCK	T Mécanique physique & expérimentale	LIONS	T Analyse numérique
CABANNES	T Mécanique théorique	MAITTE	T Chimie organique
CAIRE	T Géographie physique et géologie dynamique	NICOLAS	Géologie appliquée
COMOLET	T Mécanique des fluides	PANIGEL	Biologie générale
DELLOUE	T Physique de l'exosphère	RAVIER	T Pétrographie
HOUILLON	T Biologie animale	MOREL F.	T Physiologie comparée
OLIVIER	T Anthropologie	ROSEAU	T Mécanique théorique des fluides
SAMUEL	T Mathématiques (E.N.S. jeunes filles)	ROUBINE	T Electronique E.N.S.
		SILBER	T Chimie CPEM
		UEBERSFELD	T Electronique

THIRY	T Mécanique céleste	HERVE	T Mathématiques
ABELES	T Physique SPCN	Mme PECKER-WIMEL	T Astrophysique
AMAT	T Thermodynamique	TAVERNIER	Physique PC
BALKANSKI	Physique MPC 1	DURAND M.	Biologie animale SPCN
LE CORRE	T Electricité	PASCAUD	Physiologie
NATAF	T Physique nucléaire et radioactivité	Mme PETIT	Biologie animale CPEM
ECHALIER	Biologie animale CPEM	CAGNAC	Electricité
BARRAUD	T Physique CPEM	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire
DARS	Géologie structurale et appliquée	KRASNER	T Mathématiques
CAMEFORT	Botanique (agrégation)	BENZECRI	T Statistiques
VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle	VINH MAU	Physique MGP
SIGWALT	Chimie SPCN	DUQUESNES	Physique CPEM
BLAQUIERE	Automatique	SCHUTZENBERGER	T Programmation
BARUCH	Physique propédeutique	TREMILLON	Chimie MPC
ARNOUS	T Physique théorique	FAYARD	Chimie MPC
SLONINSKI	Génétique	BUVET	Chimie CPEM
MALLIAVIN	T Mathématiques propédeut.	AUTHIER	Minéralogie cristallog.
GAUDEMAR	Chimie propédeutique	BONNEFILLE	Electrotechnique
BROUSSE	T Mécanique théorique	Mme PUISEUX DAO	Biologie végétale
ROSCH	T Astronomie	BERGER	T Géométrie supérieure
GUY	T Physique expérimentale	Mlle LIBERMANN	T Mathématiques
LAZARD	T Mathématiques MPC	DEDONDER	T Biologie cellulaire
MOREL P.	Physique MPC	DUFOUR	T Electronique I.U.T.
ARSAC	Programmation	SCHAAL	Chimie CPEM
LEFEBVRE	T Chimie MPC	BAUCHOT	Anatomie comparée
BOK	Physique fondamentale	LANCE	BV CPEM
CHAPEVILLE	Biochimie	GIRAUD	Botanique E.N.S.
BENOIT	Physique CPEM	HULIN	Physique PC
RIO	Chimie CPEM	VIGIER	Génétique
JAUZEIN	Géologie E.N.S.	GUERN	Biologie végétale
PREVOST G.	Biologie cellulaire	SLODZIAN	Physique CPEM
FAVARD P.	Biologie animale CPEM	LACOMBE	Logique mathématique
Mme CHARNIAUX-COTTON	Evolution des êtres organisés	TAVLITZKI	Biologie cellulaire
Mlle FICINI	Chimie CPEM	ARVIEU	Physique CPEM
LEQUEUX	Astronomie	TAXI	B.A. CPEM
COHEN TANNOUDJI	Physique atomique	COLLENOT	B.A. CPEM
		BASSELIER	Chimie propédeutique
		BADOUAL	Electronique I.U.T.

Le Secrétaire général : R. POULLAIN

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel RABAUD

ingénieur E. N. S. C. B.

OXYDATIONS ET DIAZOTATIONS DE DÉRIVÉS MÉSO-AMINÉS-ANTHRACÉNIQUES



Soutenue le 2 Juin 1969, devant la Commission d'Examen

M^{lle} M.L. JOSIEN

Président

MM. P. MAITTE

J. RIGAUDY

} *Examineurs*

J.J. BASSELIER

Invité

A Monsieur le Professeur Jean RIGAUDY

En témoignage de respectueuse gratitude

A la mémoire de mon Beau-père.

A mon Père, à ma Mère,

A ma Belle-mère.

En témoignage de ma très grande reconnaissance.

A Marie-Hélène

A Isabelle et Jeanne

En témoignage de ma très vive affection

Le présent travail a été effectué dans le Laboratoire de Chimie Organique de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie, sous la direction de Monsieur le Professeur J. RIGAUDY. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance : par ses précieux conseils, j'ai pu bénéficier à mon tour, de l'enseignement et de la formation que mes prédécesseurs ont si justement appréciés.

C'est à Mademoiselle le Professeur JOSIEN que je dois la chance d'avoir pu travailler dans ce laboratoire. Puisse-t-elle connaître toute la gratitude que je ressens à son égard.

Il m'est très agréable, aussi, d'adresser mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur J. -J. BASSELIER qui, malgré de multiples tâches extérieures, s'est régulièrement intéressé à mon travail.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur P. MAITTE qui a bien voulu accepter de siéger à ce Jury.

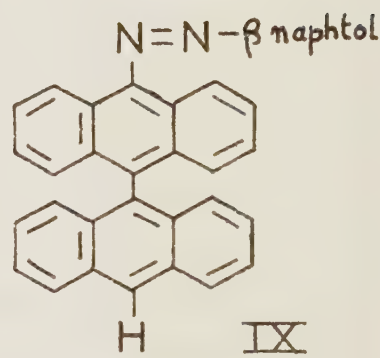
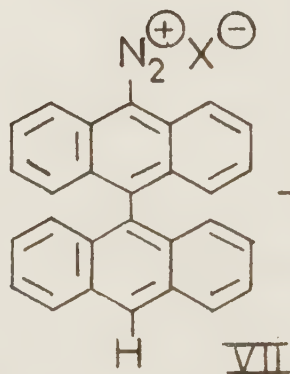
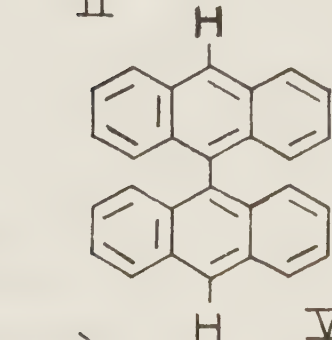
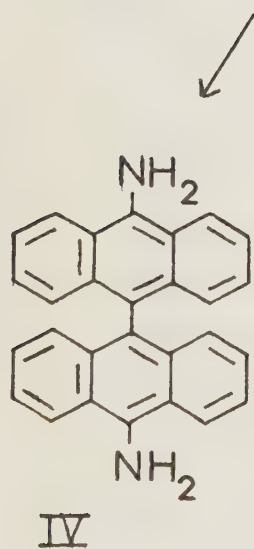
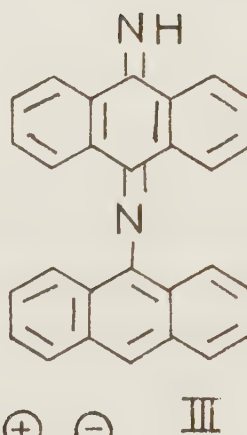
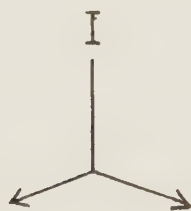
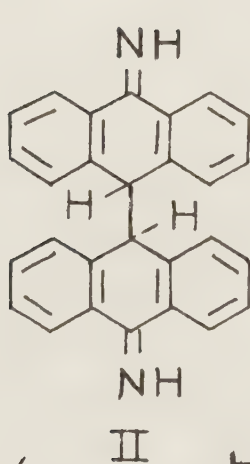
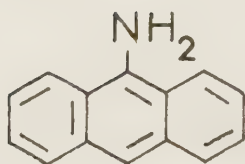
C'est enfin, à tous mes camarades que je dois d'emporter du laboratoire le souvenir d'un séjour excellent où a toujours régné la plus franche cordialité ; je ne l'oublierai pas et je les en remercie bien sincèrement.

INTRODUCTION

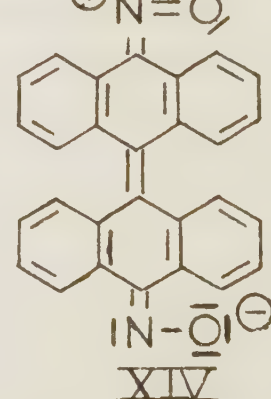
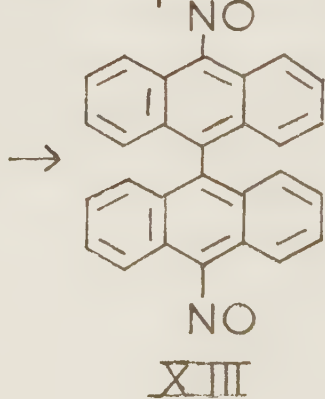
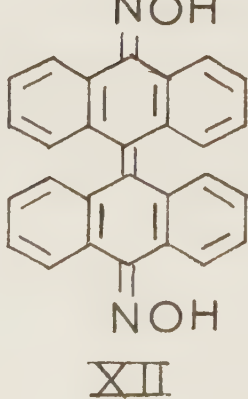
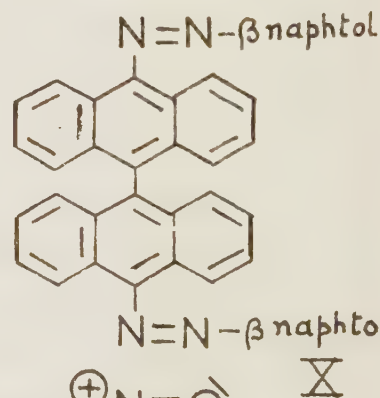
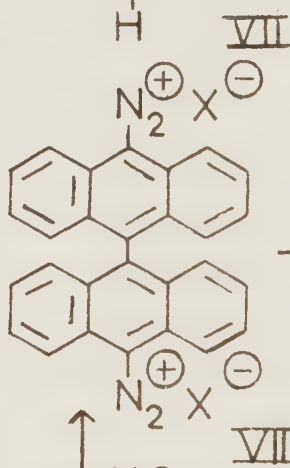
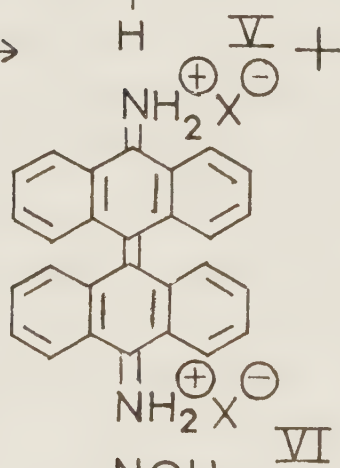
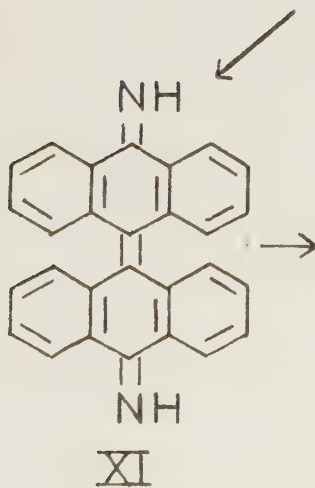
J. RIGAUDY et J. BARCELO ont montré récemment que les mésoanthranylamines primaires pouvaient être diazotées par l'oxyde azotique NO alors que les agents de diazotation classiques provoquaient essentiellement avec ces amines une oxydation. L'amino-9 anthracène lui-même I a pu être diazoté par action conjuguée de l'oxyde azotique et d'un oxydant alors que la réaction était impossible par les nitrites comme l'ont montré, dès 1907, F. KAUFLEDER et W. SUCHANNEK(5) ; selon ces auteurs, il se produisait, au cours de cette réaction, une oxydation puisqu'on recueillait de l'antraquinone et la diimine du bianthronyle II.

Le présent travail avait pour objet initial d'étendre le champ d'application de cette méthode de diazotation à d'autres amines méso-anthracéniques et, notamment, d'étudier le comportement de diamines en méso de l'anthracène analogues à la diamine en 1-4 du naphthalène qui est difficilement diazotable par les nitrites du fait de sa grande oxydabilité. Le diamino-9,9' bianthryle IV que nous avons choisi est précisément la forme tautomère de la diimine II dont l'un des modes d'obtention était l'oxydation par les nitrites de l'amino-9 anthracène.

En vue de préparer cette diamine, il nous a paru souhaitable de faire appel à des oxydants plus spécifiques que les nitrites tels que KMnO_4 ou PbO_2 qui sont connus pour déterminer des transferts d'électrons ou d'hydrogène. Ces oxydations nous ont effectivement permis de préparer la diimine du bianthronyle II dont la formation procède vraisemblablement du doublement symétrique du radical formé par oxydation à un électron de l'amine I. Nous avons pu isoler, en outre, la N-(anthryl-9) anthraquinone diimine qui résulte de l'oxydation dans le milieu du déhydro-dimère formé par doublement dissymétrique du radical précédent.



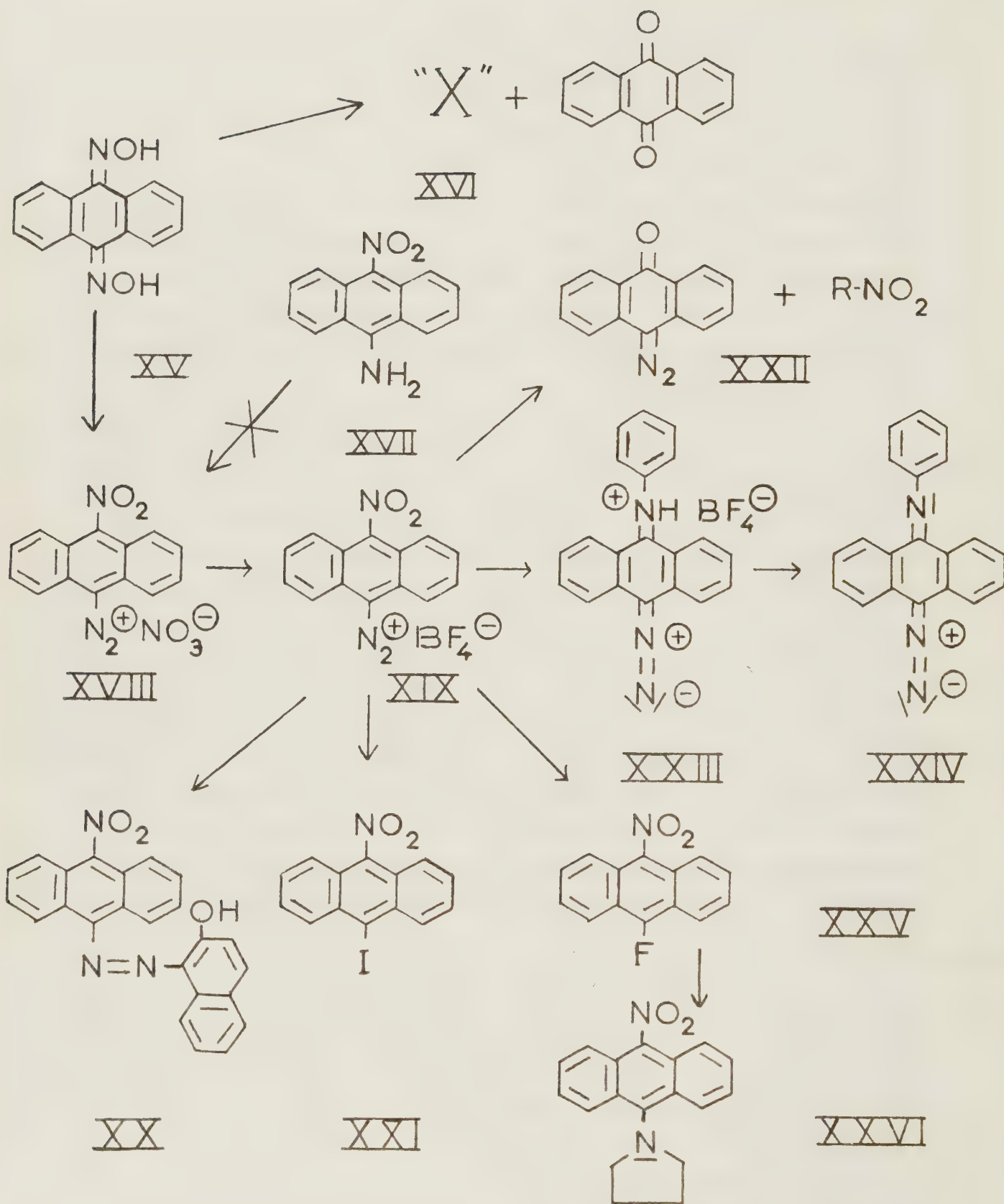
IV



Si le diamino-9,9' bianthryle IV, tautomère de la diimine II, réagit bien comme on pouvait l'attendre avec l'oxyde azotique pour donner le sel de bisdiazonium, cette réaction est complexe car elle se trouve accompagnée de deux phénomènes parasites : d'une part, la diamine IV s'oxyde aisément et conduit à la diimine XI ; d'autre part, le sel de bisdiazonium formé VIII se réduit avec une extrême facilité. Cette réduction peut n'affecter que l'une des fonctions diazonium et conduire au sel de bianthryle diazonium VII ou bien affecter les deux fonctions et fournir le bianthryle V. Il en résulte que le sel de bianthryle bisdiazonium obtenu par cette méthode est inmanquablement souillé de son produit de mono-réduction VII.

L'impossibilité de séparer ces sels nous a amenés à envisager une nouvelle voie d'accès au sel de bisdiazonium. Or, il est connu depuis BAMBERGER que l'action de NO sur les dérivés nitrosés détermine leur transformation en nitrates de diazonium correspondants. Nous nous sommes proposés d'appliquer cette réaction au dinitroso bianthryle XIII. Ce dérivé qui n'était pas connu a pu être préparé par oxydation de la dioxime du bianthronylidène XII ; mais, du fait de la position en para des deux fonctions nitrosés, il nous a fallu préciser sa nature exacte. En effet, il est connu que les composés para-dinitrosés n'existent pas sous la forme vraie, XIII, mais sous une forme dite pseudo, XIV. Nous avons vérifié que le dinitroso bianthryle possédait bien la forme vraie, XIII, et une bonne démonstration nous en était donnée par son comportement vis-à-vis de l'oxyde azotique. On obtient effectivement le sel de bis diazonium avec un bon rendement, mais il se trouve, ici encore, souillé d'une quantité notable de son produit de mono-réduction, VII.

L'obtention du dinitroso bianthryle par cette méthode nous a naturellement amenés à envisager le cas de la dioxime de l'anthraquinone XV, car cette réaction pouvait nous conduire au dinitroso-9,10 anthracène et par lui au sel d'anthracène bis diazonium. Mais, l'action sur cette dioxime d'oxydants tels que $K_3Fe(CN)_6$ ou ClONa nous a conduits à un composé XVI dont l'extrême réactivité ne nous a pas permis de déterminer la structure en toute certitude. L'action de NO ou de NO₂ sur la dioxime XV, à température ordinaire, provoque la formation de ce même composé XVI. Par contre, NO₂ à basse température, c'est-à-dire en fait



le dimère N_2O_4 , transforme la dioxime de l'antraquinone en nitrate de nitro-9 anthracène diazonium-10 XVIII qui n'avait jamais pu être préparé auparavant par diazotation directe de l' amino-9 nitro-10 anthracène XVII, ni par action de l'oxyde azotique sur cette amine. Nous avons proposé un mécanisme qui peut rendre compte d'une telle transformation.

En dehors de sa préparation originale, le cation diazonium XIX est doué de propriétés singulières que nous avons observées dans la série de l'anthracène lui-même mais qui sont ici particulièrement marquées en raison de la conjugaison des effets -I et -M des deux fonctions portées sur les carbones méso. Cet effet se traduit par le caractère nettement positif du carbone portant le groupement $-NO_2$ ce qui entraîne pour la molécule la coexistence de deux sites réactionnels pour d'éventuelles attaques nucléophiles. C'est ce que nous avons observé en soumettant le fluoroborate de diazonium XIX à l'action des nucléophiles tels que l'eau, les alcools, les amines, le β -naphtolate de sodium et l'iodure de potassium. Suivant la nature du nucléophile, nous isolons des produits qui résultent d'une substitution à l'azote ou au carbone suivie alors de l'élimination de NO_2H . Dans le premier cas, nous noterons le β -naphtol et l'iodure de potassium qui conduisent à l'azoïque XX et au iodo-9 nitro-10 anthracène XXI ; dans le second cas, l'eau et les alcools, les amines et l'ammoniac qui donnent, avec de très bons rendements, respectivement la diazo anthrone XXII et les diazo-imines XXIII et XXIV.

Par ailleurs, le cation XIX se décompose par pyrolyse sous vide, selon SCHIEMANN, pour conduire au fluoro-9 nitro-10 anthracène XXV. Comme on devait s'y attendre, la présence du groupement $-NO_2$ sur le carbone méso opposé à celui qui porte l'atome de fluor confère à cet atome une grande facilité de substitution par les nucléophiles : ainsi l'action de la pyrrolidine, à température ordinaire, fournit le pyrrolidino-9 nitro-10 anthracène XXVI, composé doué lui aussi de propriétés singulières.

La préparation du fluoroborate de nitro-9 anthracène diazonium-10 permet un accès relativement aisé à toute une gamme de composés anthracéniques méso substitués connus et inconnus.

Ce travail sera présenté en trois chapitres :

Chapitre I : Oxydation de l'amino-9 anthracène.

Chapitre II : Le diamino-9, 9' bianthryle : oxydation et diazotisation.

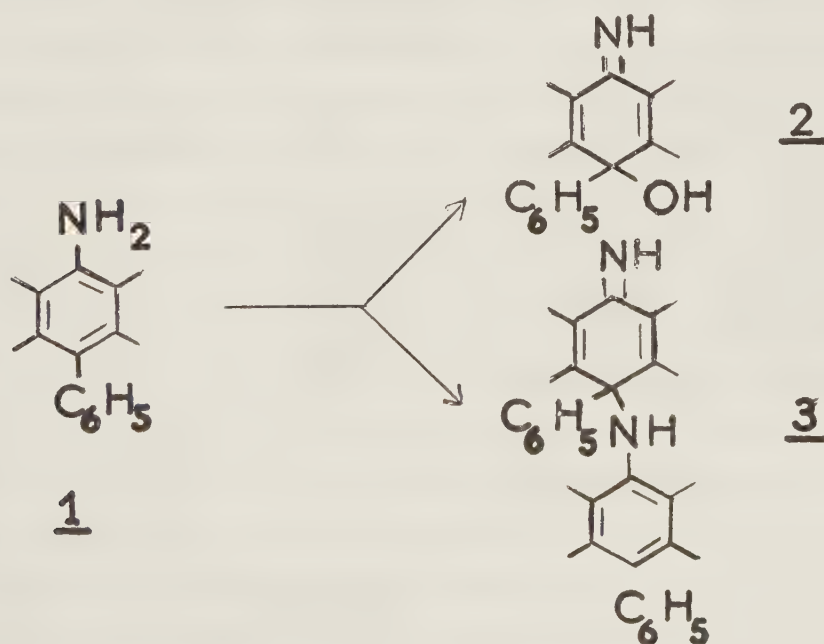
Le dinitroso bianthryle.

Chapitre III : Action de N_2O_4 sur la dioxime de l'anthraquinone
: Sels de Nitro-9 anthracène diazonium-10.

CHAPITRE I

OXYDATION DE L'AMINO-9 ANTHRACÈNE

La grande oxydabilité des amino-9 anthracènes est un obstacle à leur diazotation par les méthodes classiques qui font appel à l'action des nitrites. Les transformations subies par l'amino-9 phényl-10 anthracène 1 sous l'action du nitrite d'isoamyle, qui ont été longuement étudiées au laboratoire (1) en fournissent l'illustration. En effet, si on la traite par ce nitrite en présence d'acide chlorhydrique, l'amine 1 se trouve presque intégralement transformée en phényl-10 hydroxy-10 anthrimine 2, composé qu'on peut considérer comme résultant d'une oxydation à deux électrons, alors qu'en l'absence d'acide, le même traitement conduit au déhydro-dimère dissymétrique 3, qui résulte d'une oxydation à un électron et qui est également le seul produit que l'on obtient en faisant agir sur l'amine 1 des oxydants tels que KMnO_4 ou $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (2). On peut noter, en passant, que les dérivés 2 et 3 se forment aussi, l'un ou l'autre, selon les conditions, par oxydation anodique de 1 en milieu organique (3).



Il a été montré de plus (1) qu'en dépit de cette grande facilité d'oxydation, il était possible de diazoter 1 en utilisant une méthode nouvelle, très simple, puisqu'elle consiste à soumettre à l'action de l'oxyde azotique NO une suspension de chlorhydrate de 1 dans l'éther. Cette méthode a pu être adaptée à la diazotation de l'amino-9 anthracène lui-même 4 (4).

En vue d'en préciser les limites, il était intéressant d'étendre cette méthode nouvelle de diazotation et notre choix s'est porté sur une diamine méso-anthracénique : le diamino-9, 9' bianthryle 13, forme tautomère de la diimine du bianthronyle 8. Comme cette diimine s'obtient aisément par oxydation de l'amino-9 anthracène 4, ce premier chapitre sera consacré à l'étude du comportement de cette amine vis à vis des oxydants tels que PbO_2 ou KMnO_4 et les nitrites d'alkyles, ainsi qu'à l'étude des produits qui en résultent.

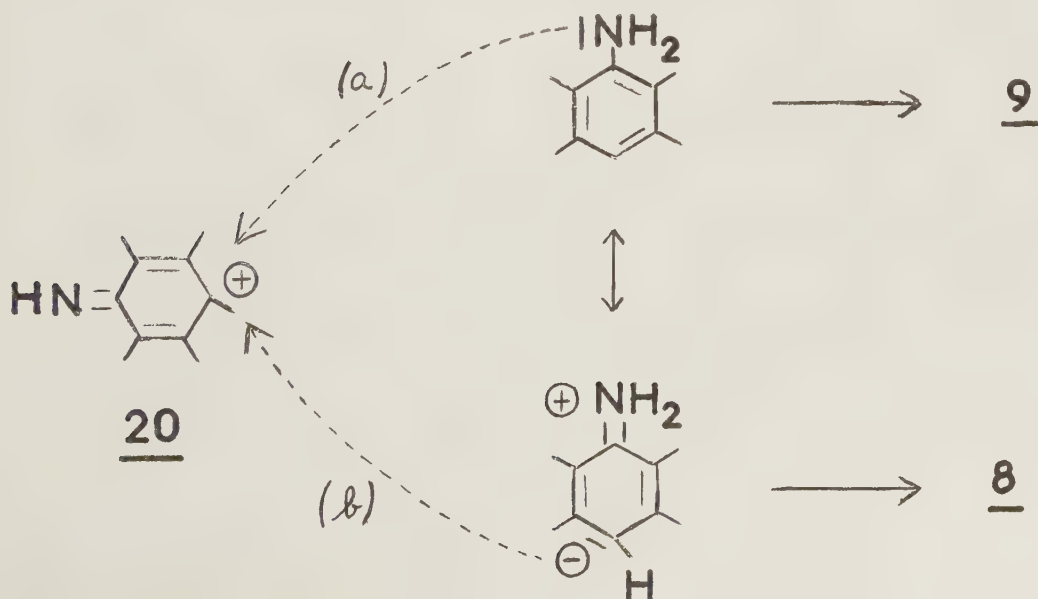
I. - ACTION DES OXYDANTS SUR L'AMINO-9 ANTHRACÈNE.

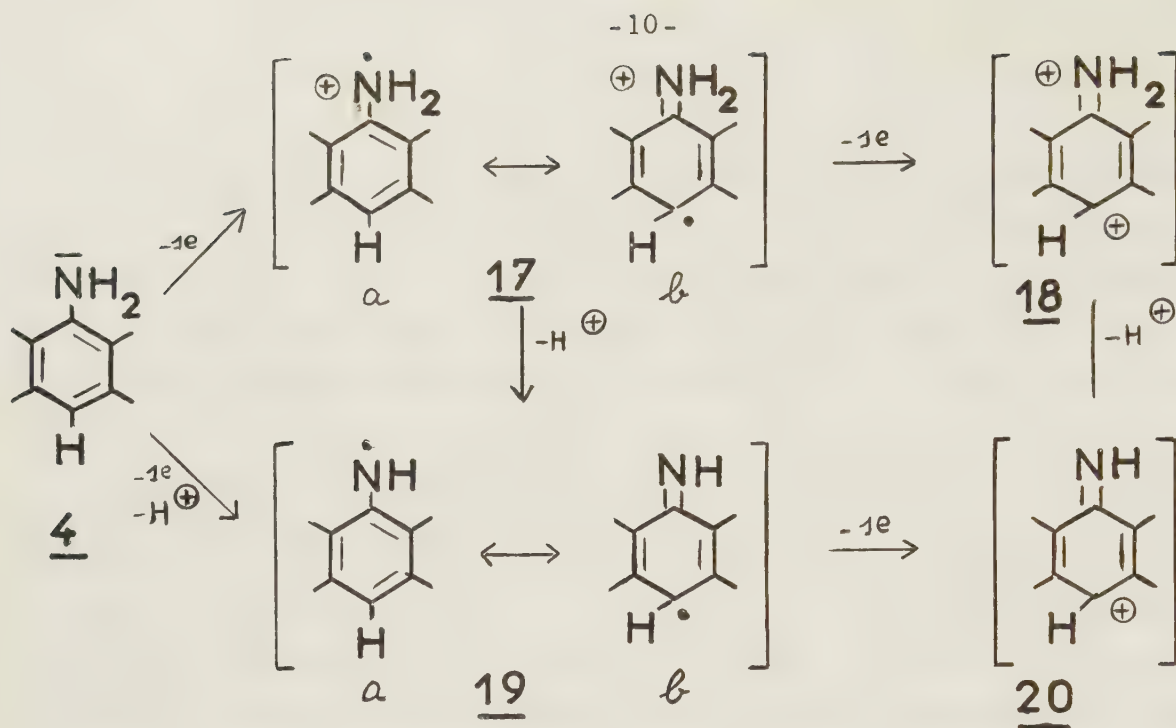
Son étude n'avait fait jusqu'à nous l'objet que des travaux anciens de F. KAUFLEDER et W. SUCHANNEK (5), puis de K.H. MEYER et H. SCHLÖSSER (6). Nous ne rappellerons pour l'instant que les résultats de ces derniers auteurs, lesquels, par traitement de l'amine 4 en solution alcoolique par du brome, séparaient du précipité obtenu par extraction à l'acide chlorhydrique, la diimine du bianthronyle 8. La formation de ce produit d'oxydation à un électron, qui ne semblait que partielle dans ces conditions, établissait une analogie de comportement entre l'amino-9 anthracène et l'anthranol qui s'oxyde facilement lui aussi en déhydrodimère symétrique : le bianthronyle 11. Elle dénotait en outre une différence importante avec l'amine phénylée 1 puisque celle-ci fournit uniquement dans des oxydations analogues le déhydro-dimère dissymétrique 3.

Il nous a paru souhaitable de confirmer ce dernier point en effectuant l'oxydation de l'amine 4 dans des conditions comparables à celles utilisées pour l'amine 1 (2) et aussi de manière plus quantitative, c'est à dire, avec des oxydants qui, contrairement au brome, n'étaient pas susceptibles de réagir accessoirement par addition ou substitution. Nous avons

utilisé à cet effet l'action à température ordinaire du permanganate de potassium en solution acétonique ou celle du bioxyde de plomb finement divisé, ajouté à une solution benzénique d'amine. Ces deux oxydants qui sont connus pour déterminer des transferts d'électrons éventuellement suivis de départ de H^+ (7) conduisent au même résultat. On a en effet obtenu, dans les deux cas, un mélange facile à résoudre par lavages aux solvants et qui renfermait 65% de diimine du bianthrone 8, laquelle peut être isolée sous forme très pure, et 35% d'un second composé : la N-(anthryl-9) anthraquinone diimine 10, qui n'était pas connue.

Contrairement à ce qui avait été constaté avec le brome, l'oxydation ne suit donc pas ici un cours univoque. Les deux composés obtenus peuvent être considérés comme issus de doublements du radical mésomère neutre 19 ou éventuellement du radical protoné 17, résultant d'une oxydation à un électron de l'amine 4. Le doublement symétrique au carbone, conduirait à 8, alors que le doublement dissymétrique donnerait 9, qui subirait facilement dans ces conditions une oxydation ultérieure en 10. L'intermédiaire 9 est l'analogue de l'amino-4 diphénylamine dont la formation a été postulée (8) dans l'oxydation de l'aniline dans diverses conditions et récemment démontrée (9) pour l'oxydation anodique. De même que dans ce dernier cas, on ne peut être certain ici que la formation des déhydro-dimères 8 et 9 implique l'union de deux radicaux ; un mécanisme ionique, supposant l'attaque par une molécule d'amine, selon a ou b, du cation 20 formé par une oxydation à deux électrons de l'amine, ne peut en effet être exclu.





Pour en revenir aux produits formés dans nos oxydations, nous avons vérifié que la di-imine 8 exigeait pour s'hydrolyser intégralement en bianthranyl 11, un chauffage au reflux dans une solution aqueuse à 30% d'acide chlorhydrique. Par contre, la di-iminoquinone 10 s'hydrolyse beaucoup plus facilement. La double coupure hydrolytique qui fournit un mélange équimoléculaire d'amino-9 anthracène et d'anthraquinone se réalise par action d'HCl concentré à 5% dans l'éthanol, mais, en utilisant une solution d'acide acétique à 1% dans l'éthanol, on peut limiter l'hydrolyse à la fonction imine non substituée et obtenir ainsi la N-(anthryl-9) anthraquinone mono-imine 14, composé évidemment nouveau, qui, comme 10, peut être scindé en amine 4 et anthraquinone par une seconde hydrolyse dans des conditions plus rudes.

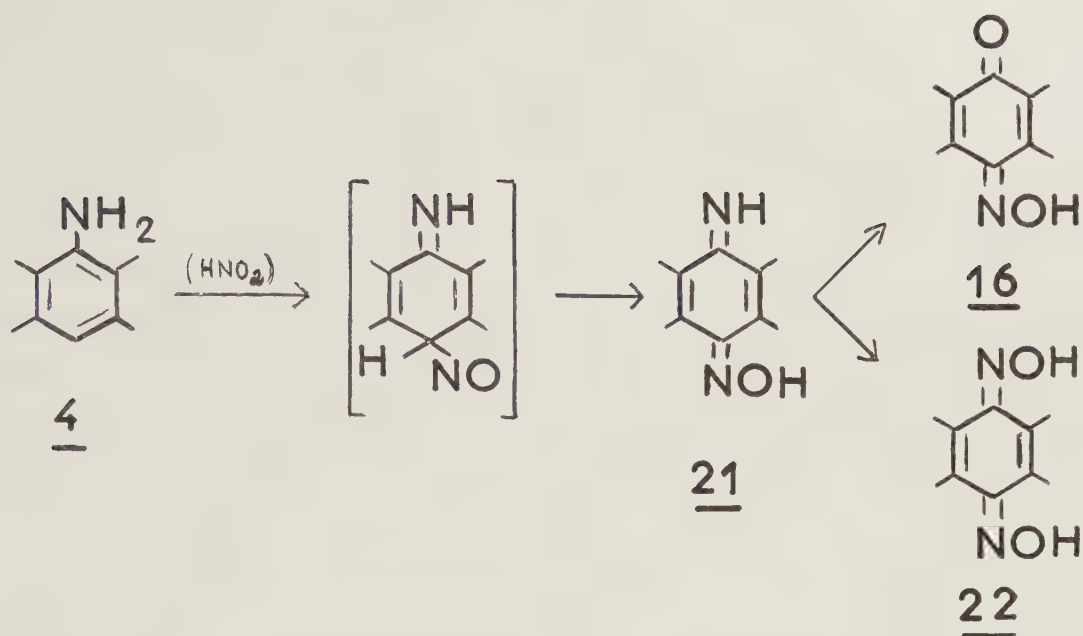
L'accroissement de réactivité vis à vis des agents nucléophiles, qui est généralement observé quand on passe de la fonction cétone à la fonction imine (10), nous a permis d'obtenir facilement à partir des deux produits d'oxydation de l'amine 4, deux composés nouveaux qui se sont révélés importants pour la suite de notre étude. L'action du chlorhydrate d'hydroxylamine en présence d'acétate de sodium permet en effet de transformer 8 en la dioxime du bianthronyme 12 et 10 en la N-(anthryl-9) anthraquinone imine-oxime 15. La fonction oxime est plus résistante

à l'hydrolyse qu'une fonction imine, même substituée à l'azote et l'on constate effectivement qu'un traitement de 15 par l'éthanol chlorhydrique fournit un mélange équimoléculaire d'amino-9 anthracène 4 et de monoxime 16 de l'antraquinone (11).

II. - ACTION DES NITRITES SUR L'AMINO-9 ANTHRACÈNE.

L'absence de diazotation lors du traitement de l'amino-9 anthracène 4 par les nitrites a été mentionnée dès 1907 dans le mémoire de F. KAUFLEDER et W. SUCHANNEK (5). Selon ces auteurs, il se produisait essentiellement au cours de la réaction une oxydation puisqu'on recueillait de l'antraquinone et un déhydrodimère, qu'ils considéraient comme étant le diamino-9,9' bianthryle, 13, mais qui était en fait la forme tautomère de celui-ci, la di-imine du bianthronyle 8, ainsi que le démontrèrent ultérieurement K.H. MEYER et H. SCHLÖSSER (6).

Nous avons repris l'étude de l'action du nitrite d'isoamyle sur le chlorhydrate de l'aminoanthracène 4. Dans aucun cas, nous n'avons pu mettre en évidence, par essai de copulation sur le β -naphtol la présence d'un sel de diazonium dans les solutions réactionnelles. En accord avec les auteurs précédents, nous avons constaté qu'une fraction toujours importante de l'amine se trouvait oxydée en di-imine 8, à côté de laquelle on isolait de l'antraquinone 7 en bien moindre proportion. Toutefois, nous avons pu isoler en outre des produits qui résultent manifestement d'une nitrosation au carbone méso opposé à celui qui porte la fonction amine. Une telle nitrosation doit, du fait de la tautomérisation classique, conduire en premier lieu à l'antraquinone imine-oxime 21, susceptible de s'hydrolyser aisément en antraquinone-monoxime 16 (11). Effectivement, après action du nitrite d'isoamyle sur le chlorhydrate de 4 dans l'acide acétique, on a isolé par extraction à la soude, de l'oxime 16 en faible pourcentage, à côté des produits d'oxydation 8 (70%) et 7 (10 à 15%). Toutefois, en opérant en milieu plus anhydre et dans un solvant plus favorable aux substitutions, l'acétonitrile, nous avons pu obtenir l'imine-oxime 21 en proportion voisine de 50%, à côté de 8.



Comme on pouvait s'y attendre, cette imine-oxime qui n'était pas décrite, s'hydrolyse avec une extrême facilité en présence d'acide en anthraquinone monoxime 16. Par action du chlorhydrate d'hydroxylamine, elle conduit facilement à la dioxime de l'antraquinone 22 qui était connue (12).

Les résultats précédents montrent que, dans les conditions habituelles de la diazotation, la nitrosation au carbone reste très limitée devant une oxydation à un électron de l'amine 4, qu'on peut imputer à l'ion NO^+ . On remarque, en outre, que ce processus d'oxydation n'aboutit ici qu'à la di-imine 8 produit de déhydro-dimérisation symétrique, alors que les oxydants tels que KMnO_4 ou PbO_2 fournissaient simultanément la di-iminoquinone 10 (éventuellement isolée sous forme de 14) issue d'une déhydro-dimérisation dissymétrique. Il y a là une intéressante différence qui s'explique peut être par la différence d'acidité des milieux dans lesquels s'effectue l'oxydation. Dans le cas des nitrites, le milieu est fortement acide alors qu'avec les oxydants précités il devient de plus en plus basique au cours de la réaction. Or, on a récemment montré que dans l'oxydation anodique de l'aniline en solution aqueuse les proportions relatives des deux produits primaires formés, l'amino-4 diphénylamine et la benzidine, dépendent beaucoup du pH ; le pourcentage de benzidine, produit de déhydro-dimérisation symétrique, qui reste négligeable au-dessus de pH 4, s'accroît beaucoup dans les milieux plus acides (9). Cette observation est évidemment à rapprocher de celle que nous avons faite ici et sans qu'on puisse en tirer des conclusions définitives, leur accord suggère l'intervention préférentielle des radicaux-cations tels que 17, au cours de la déhydro-diméri-

sation en milieu fortement acide.

L'origine de l'anthraquinone, recueillie en quantités non négligeables par KAUFLEER et SUCHANNEK (5) et par nous mêmes lors des essais dans l'acide acétique, demeure imprécise. Nous avons vérifié qu'elle ne pouvait provenir de l'hydrolyse de la monoxime 16 qui reste imperceptible dans le milieu utilisé, ni de celles des produits d'oxydation 10 ou 14, qu'on n'a d'ailleurs jamais trouvés dans nos essais. Il ne semble pas qu'elle puisse résulter non plus de la décomposition immédiate d'un sel d'anthryl-9 diazonium formé dans un premier temps, car elle se trouverait alors accompagnée d'autres composés qui ne sont pas décelés ici. Deux processus peuvent encore lui donner naissance, soit l'autoxydation classique de l'amine (voir 2a), soit une oxydation à deux électrons de celle-ci par le nitrite qui conduirait à l'imino-quinol 5 par l'intermédiaire du cation 20. L'un et l'autre de ces processus doivent aboutir à l'anthraquinone mono-imine 6, dont l'hydrolyse en anthraquinone 7 n'est pas surprenante vu l'acidité des milieux réactionnels. Le second de ces processus, qui semble le plus probable, est l'analogue de celui qu'on a invoqué pour expliquer la formation de l'imino-quinol 2 à partir de l'amine 1. Le cation 20 doit être beaucoup moins stable que son homologue phénylé et ceci expliquerait l'importance secondaire de ce processus d'oxydation dans le cas présent.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les points de fusion sont déterminés de façon instantanée au bloc de Maquenne et au banc chauffant de Köfler pour les sels de diazonium. Les spectres d'absorption infra-rouge sont enregistrés sur les appareils Perkin-Elmer 257 et infracord 137, les spectres d'absorption UV-visible sur un appareil Cary modèle 11. Les analyses élémentaires ont été effectuées au Laboratoire de Microanalyse de la Société Roussel-Uclaf que nous remercions bien vivement.

I. - ACTION DES OXYDANTS SUR L'AMINO-9 ANTHRACÈNE.

1°) OXYDATION PAR PbO₂.

2g d'amino-9 anthracène, 4 (F = 153-154°C) sont dissous dans 200 cm³ de benzène anhydre, et l'on introduit dans la solution, sous vive agitation, une suspension de 35 g de PbO₂ dans 100 cm³ de benzène anhydre. Après extinction de la fluorescence verte caractéristique de l'amine, le résidu minéral est séparé par filtration, puis la solution rouge est amenée à sec. Les deux constituants du mélange sont séparés par différence de solubilité dans l'éther.

a) La di-imine du bianthronyle 8.

L'addition d'éther à la résine rouge obtenue provoque la cristallisation d'un composé incolore. Après filtration et épuisement à l'éther destiné à éliminer les dernières traces de 10, on recueille 1,330 g de di-imine du bianthronyle 8 (Rdt. 66%), en cristaux incolores, Finst. = 251-252°C (acétate d'éthyle) [Finst. = 204-205°C d'après (5) et (6)]

Analyse : C₂₈H₂₀N₂ :

Calc. %:	C 87,5	H 5,2	N 7,3
Tr :	87,4	5,3	7,4

Spectre UV-visible (HCCl_3) : λ_{max} nm (log ϵ) 252 (4, 47).

Spectre IR (suspension dans l'huile de vaseline) :

ν N-H 3260 cm^{-1} et 3275 cm^{-1} .
 ν C=N- 1620 cm^{-1} .

b) La N-(anthryl-9) anthraquinone di-imine 9-10, 10

La solution étherée de cristallisation et de lavage récupérée dans a- est amenée à sec. Le résidu rouge brun est repris par un peu de méthanol ; on recueille 640 mg de cristaux rouges, $F = 180^\circ\text{C}$ puis $195-197^\circ\text{C}$. Une dissolution à chaud dans la ligroïne ($60-80^\circ\text{C}$) permet d'éliminer 1% environ d'un composé insoluble vert foncé ($F_{\text{inst.}} = 391^\circ\text{C}$) qui n'a pas été identifié. Par concentration de la ligroïne, on obtient un composé rouge souillé de traces d'anthraquinone. Après recristallisation dans l'alcool propylique, on recueille 610 mg de cristaux rouge sombre de N-(anthryl-9) anthraquinone di-imine 9-10, 10, $F_{\text{inst.}} = 200-201^\circ\text{C}$, (Rdt. 30%).

Remarque : Ce composé s'est révélé être particulièrement sensible à l'hydrolyse. Les solvants utilisés pour sa purification sont soigneusement débarrassés des traces d'eau et d'acides.

Analyse : $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2$:

Calc. %:	C 87,9	H 4,7	N 7,3
Tr :	88,2	4,9	7,4

Spectre UV-visible (Ether) : λ_{max} nm (log ϵ) 510 (3, 14) ; 414 (3, 91) ;
 395 (3, 98) ; 385 (3, 89) ;
 264 (5, 10).

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) :

ν N-H 3270 cm^{-1}
 ν C=N- 1630 cm^{-1}

2°) OXYDATION PAR KMnO₄.

100mg d' amino-9 anthracène sont dissous dans 20 cm³ d'acétone. A cette solution, on ajoute 60 mg de KMnO₄ dissous dans 5 cm³ d'acétone. On amène à ébullition. Par filtration, on sépare le MnO₂ précipité d'une solution rouge. Cette solution, traitée comme dans 1°), conduit aux produits 8 et 10 avec les mêmes rendements.

3°) PROPRIÉTÉS DE LA DI-IMINE DU BIANTHRONYLE, 8.

a) Isomérisation en di-amino-9, 9' bianthryle, 13

On opère comme décrit dans (6). Une suspension de 1g de di-imine du bianthronyle 8 dans 10 cm³ de KOH méthylique à 25% est maintenue au reflux pendant une heure. Du sein de la solution précipitent des cristaux jaune -d'or; F = 336-340°C [F = 334-336°C d'après (6)].

b) Dioxime du bianthronyle, 12.

Une suspension de 100 mg de di-imine du bianthronyle 8 dans 4cm³ d'éthanol est traitée par une solution de 60 mg de NH₂OH, HCl et 60 mg d'acétate de sodium dans 2 cm³ d'eau. On porte à l'ébullition; des cristaux incolores précipitent, Finst. = 297-299°C, (Rdt. quant.).

Analyse : C₂₈H₂₀N₂O₂:

Calc. % :	C 80,8	H 4,8	N 6,7	O 7,7
Tr :	81;1	4,9	6,7	7,9

Spectre UV-visible (HCCl₃) : λ_{max} nm (log ε) 237 (4,43).

Spectre IR (KBr) : ν OH 3250 cm⁻¹

c) Hydrolyse acide de la di-imine 8 et de la dioxime 12

L'imine 8 et l'oxime 12 s'hydrolysent dans les mêmes conditions. Il suffit de traiter le produit au reflux d'une solution aqueuse d'HCl à 30% (en présence d'acide pyruvique dans le cas de la dioxime); on recueille quantitativement le bianthronyle 11, Finst. = 293-294°C.

4°) PROPRIÉTÉS DE LA N-(ANTHRYL-9) ANTHRAQUINONE DI-IMINE 9-10, 10.

a) Hydrolyse ménagée de 10

100 mg de N-(anthryl-9) anthraquinone di-imine, 10, sont portés au reflux d'éthanol à 1% d'acide acétique pendant 30 minutes. Après refroidissement, on sépare par filtration 106 mg de cristaux violets. Par sublimation sous vide, on sépare quelques cristaux d'anthraquinone. Après recristallisation du résidu dans l'alcool propylique, on recueille la N-(anthryl-9) anthraquinone mono-imine 14, Finst. = 249-250°C (Rdt. quant.)

Analyse : $C_{28}H_{17}NO$:

Calc. %:	C 87,7	H 4,5	N 3,6	O 4,2
Tr :	87,9	4,6	3,6	4,6

Spectre UV-visible (Ether) : λ_{max} nm (log ϵ) 550 (3,00) ; 413 (3,91) ;
391 (3,99) ; 375 (3,87) ;
315 (3,83) ; 263 (5,12).

Spectre IR : ν C=O 1665 cm^{-1}
 ν C=N 1615 cm^{-1}

b) Hydrolyse complète de 10

On amène au reflux 23 mg de N-(anthryl-9) anthraquinone di-imine 10 dans l'éthanol chlorhydrique à 5%. Après extraction à l'éther et lavage à l'eau, on isole une résine jaune à fluorescence verte. Par addition de quelques gouttes d'éther, on sépare 10 mg de cristaux jaune très pâle d'anthraquinone. La solution étherée amenée à sec laisse cristalliser 11 mg d'amino-9 anthracène. Ces deux produits sont identifiés par leurs points de fusion en mélange avec des échantillons authentiques. La chromatographie sur couche mince confirme cette identité.

c) N-(anthryl-9) anthraquinone imine-oxime, 15

500 mg de N-(anthryl-9) anthraquinone di-imine 9-10 sont dissous dans 30 cm^3 d'alcool propylique. A l'ébullition, on ajoute une solution hydro-alcoolique de 200 mg de chlorhydrate d'hydroxylamine

et 50 mg d'acétate de sodium. Après 15 minutes de reflux, il cristallise par refroidissement 340 mg (Rdt. 65%) de l'oxime 15 en fines aiguilles rouges, Finst. = 292-293°C.

Analyse : $C_{28}H_{18}N_2O$:

Calc. %:	C 84,4	H 4,6	N 7,0	O 4,0
Tr. :	84,7	4,8	7,2	4,4

Spectre UV-visible (Ether) : λ_{max} nm (log ϵ) 415 (3,82) ; 394 (3,89) ;
378 (3,75) ; 280 (4,27) ;
264 (4,48).

d) Hydrolyse de l'oxime 15

Une solution de 200 mg de 15 dans 10 cm³ d'alcool propylique à 5% d'acide chlorhydrique concentré est portée au reflux. La solution rouge se décolore. On reprend par l'eau et l'éther. La solution étherée est traitée par la soude N . Par neutralisation de cette solution, on sépare la monoxime de l'anthraquinone 16 (Rdt. quant.), Finst. = 223-224°C, identifiée au produit obtenu selon (11).

La solution étherée est lavée à l'eau puis séchée. Par évaporation du solvant, on isole l'amino-9 anthracène, 4, (Rdt. 81%).

II. - ACTION DES NITRITES SUR L'AMINO-9 ANTHRACÈNE

1°) ACTION DU NITRITE D'ISOAMYLE SUR LE CHLORHYDRATE DE 4 DANS L'ACIDE ACÉTIQUE.

300 mg d'amine 4 sont dissous dans 5 cm³ d'acide acétique. L'addition de 0,5 cm³ d'HCl concentré * provoque la précipitation d'aiguilles crèmes qui se dissolvent lorsqu'on ajoute goutte à goutte 0,6 cm³ de nitrite d'isoamyle. Par addition de 200 cm³ d'éther à la solution obtenue, on précipite un mélange qui se résoud facilement par traitement à la

* Si le chlorhydrate de 4 est préparé à l'aide du gaz chlorhydrique sec, les produits de cette réaction sont identiques.

soude aqueuse 0,5 N. L'acidification de la solution sodique par l'acide acétique fournit 14 mg d'anthraquinone monoxime 16 identifiée à un échantillon de référence (11), (Rdt. 4%). Du résidu insoluble dans la soude, on sépare par lavages 200 mg de di-imine du bianthrone 8 (Rdt. 70%) et 40 mg d'anthraquinone (Rdt. 15%).

2°) ACTION DU NITRITE D'ISOAMYLE SUR LE CHLORHYDRATE DE 4 DANS L'ACÉTONITRILE.

Le passage d'acide chlorhydrique gazeux, sec, dans une solution étherée de l'amine 4 provoque la précipitation du chlorhydrate qui est lavé soigneusement à l'éther et séché. Celui-ci est alors mis en suspension dans 50 cm³ d'acétonitrile. On ajoute goutte à goutte 5 cm³ de nitrite d'isoamyle sous agitation que l'on maintient pendant 1 heure. Après filtration et lavage à l'éther, on isole un mélange peu coloré que le traitement à la soude aqueuse permet de résoudre comme précédemment.

La partie insoluble dans la soude : 150 mg, F = 250-252°C est identifiée à la di-imine du bianthrone 8 (Rdt. 42%). La partie soluble est neutralisée par addition d'acide acétique pur ajouté goutte à goutte jusqu'à un pH voisin de 7 ; on précipite ainsi 286 mg d'une poudre incolore, Finst. = 218°C (acétate d'éthyle) d'anthraquinone imine-oxime 21 (Rdt. 49%).

Analyse: C₁₄H₁₀N₂O

Calc. % :	C 75,65	H 4,54	N 12,61	O 7,2
Tr. :	75,3	4,6	12,5	7,5

Spectre UV-visible (HCCl₃): λ_{max} nm (log ε) :

anthraquinone imine-oxime 21 279 (4, 19)

anthraquinone monoxime 6 332 (3, 61) ; 280 (4, 18).

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) :

anthraquinone imine-oxime 21

✓ N-H à 3280 cm⁻¹

✓ C=N- à 1590 cm⁻¹.

3°) PROPRIÉTÉS DE L'ANTHRAQUINONE IMINE-OXIME 21

a) Hydrolyse acide de 21 : anthraquinone monoxime 16

Le passage d'HCl gazeux et sec dans une solution étherée de 30 mg de 21 provoque la précipitation du chlorhydrate. Ce chlorhydrate est séché puis dissout dans l'eau ; de la solution limpide obtenue précipitent par repos 29 mg de cristaux incolores d'anthraquinone monoxime 16, Finst. = 224-225°C [Finst. = 224-225°C d'après (11)].

b) Action du chlorhydrate d'hydroxylamine : anthraquinone dioxime 22.

Une solution de 20 mg d'anthraquinone imine-oxime 21 dans 1cm³ de méthanol est traitée par une solution méthanolique de chlorhydrate d'hydroxylamine en présence d'acétate de sodium. Après un court reflux, il précipite 15 mg de cristaux incolores, F = 306-307°C, identifiés à l'anthraquinone di-oxime 22 Finst. = 309-310°C d'après (12) .

Analyse : C₁₄H₁₀N₂O₂

Calc. % :	C 70,58	H 4,20	N 11,76	O 13,44
Tr. :	70,53	4,18	11,97	13,51

c) Essai d'hydrolyse de l'anthraquinone monoxime 16

A une suspension de 30 mg de 16 dans 2 cm³ d'acide acétique, on ajoute 0,5 cm³ d'HCl concentré. Après 1 heure de contact des réactifs, on retrouve intégralement le produit de départ.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. RIGAUDY et J. BARCELO, C.R. Acad. Sci., 1964, 258, 1529, et Bull. Soc. Chim. , 1968, 3783.
2. a) J. RIGAUDY, G. CAUQUIS, G. IZORET et J. BARANNE-LAFONT, Bull. Soc. Chim., 1961, 1842. b) J. RIGAUDY, G. CAUQUIS et J. BARANNE-LAFONT, Bull. Soc. Chim., 1962, 1122.
3. G. CAUQUIS, J. BADOZ-LAMBLING et J. -P. BILLON, Bull. Soc. Chim., 1965, 1433.
4. J. RIGAUDY et J. BARCELO, C.R. Acad. Sci., 1964, 258, 4799.
5. F. KAUFLEDER et W. SUCHANNEK, Ber., 1907, 40, 518.
6. K.H. MEYER et H. SCHLÖSSER, Ber., 1913, 46, 29.
7. Voir en particulier : D.H. ROSENBLATT, G.T. DAVIS, L.A. HULL et G.D. FORBERG, J. org. Chem., 1968, 33 (N°4), 1649.
8. D.G.H. DANIELS et B.C. SAUNDERS, J. Chem. Soc., 1951, p. 2112.
D.M. MOHILNER, R.N. ADAMS et W.J. ARGERSINGER Jr., J. amer. Chem. Soc., 1962, 84, 3618.
9. J. BACON et R.N. ADAMS, J. amer. Chem. Soc., 1968, 90, 6596.
10. F. SALMON-LEGAGNEUR et P. RAMART - LUCAS, Bull. Soc. Chim., 1928, 43, 321.

11. J. MEISENHEIMER, Ann. Chem., 1902, 323, 232.
12. J. MEISENHEIMER et E. MAHLER, Ann. Chem., 1934, 508,
185.

CHAPITRE II *

LE DIAMINO-9, 9' BIANTHRYLE : OXYDATION ET DIAZOTATION

Il a été montré (1) que l'amino-9 anthracène 1a ne pouvait être diazoté par les méthodes classiques du fait de la réactivité particulière du carbone méso opposé à celui qui porte la fonction amine. Ainsi traitée par le nitrite d'isoamyle en milieu acide, l'amine 1a subit une nitrosation partielle au carbone pour donner l'anthraquinone imine oxime 2 et une oxydation qui conduit à la diimine du bianthronyle 3. Par contre, on a montré que la diazotation de l'amine 1a et de son homologue phénylé 1b (2) pouvait être réalisée par une méthode originale faisant intervenir l'oxyde azotique NO.

Notre étude sur l'oxydation de l'amino-9 anthracène nous fournissait la diimine du bianthronyle 3, tautomère de la diamine du bianthryle 4 ; par suite nous avons cherché à étendre la méthode de diazotation par l'oxyde azotique à cette diamine qui n'avait jamais été diazotée jusqu'alors ni même beaucoup étudiée.

Du fait de la position des deux fonctions amines il fallait s'attendre à une oxydabilité importante de cette molécule ; c'est pourquoi nous avons précisé, dans un premier temps, l'exacte nature du produit formé par action de PbO₂.

Par la suite, nous avons observé que l'action des nitrites en milieu acide ne réalisait que très partiellement la réaction de diazotation, du fait de l'oxydation concurrente qui aboutissait au même composé : la diimine du bianthronylidène 6. Ce produit se forme également dans la réaction de diazotation par l'oxyde azotique, réaction qui conduit, en fait, à un mélange assez complexe dont la résolution ne permet pas d'isoler à l'état pur le sel de bis diazonium attendu, 13.

Nous avons été amenés à chercher, par suite, une autre voie d'accès au sel de bis diazonium. Une voie meilleure s'est révélée

* La numérotation des formules recommence à chaque chapitre.

être l'oxydation de la dioxime du bianthrnylidène 7 préparée aisément à partir de la diimine 6. Le produit de cette oxydation : le dinitroso-9,9' bianthryle 22 réagit en effet avec l'oxyde azotique pour donner le sel de bis diazonium, comme il est connu depuis BAMBERGER. Toutefois, là encore le sel de bis diazonium 13 se trouve souillé d'un produit de réduction, le sel de diazonium du mono amino-bianthryle 12.

I - OXYDATION DU DIAMINO-9,9' BIANTHRYLE, 4

L'action du bioxyde de plomb finement divisé sur une solution benzénique de la diamine 4 détermine sa transformation intégrale en un produit incolore dont les propriétés sont bien celles qu'on peut attendre de la diimine du bianthrnylidène 6, qui n'était pas connue. L'hydrolyse des fonctions imines se réalise par simple repos du chlorhydrate en solution aqueuse et l'on obtient ainsi le bianthrnylidène connu 8. Enfin, en appliquant ici une réaction déjà pratiquée sur des imines analogues (1), l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine permet de passer à la dioxime 7.

L'obtention de la diimine 6 par action de PbO_2 nous permet de penser que la molécule 4 subit globalement une oxydation à deux électrons qu'on peut envisager comme aboutissant au diradical 5a qui est en état de mésomérie avec 5b, forme salifiée de la diimine, laquelle se déprotonne dans le milieu. Ce résultat est confirmé par l'oxydation électrochimique de la diamine : une oxydation à potentiel contrôlé (potentiel de demi-vague = 240 mV) nous a permis d'isoler quantitativement le perchlorate de la diimine 6.

II - ESSAIS DE DIAZOTATION PAR LES NITRITES ORGANIQUES.

Nous avons constaté que l'addition progressive de nitrite d'isoamyle à une suspension de chlorhydrate de la diamine dans l'acétonitrile transformait celui-ci en un insoluble jaune qui s'est révélé être le chlorhydrate de la diimine 6. En effet, il se dissout dans l'eau et ses solutions aqueuses traitées immédiatement par la soude laissent précipiter la diimine 6. Toutefois, l'action du β -naphtol en solution al-

caline sur l'acétonitrile de la réaction révèle la présence de traces de sel de diazonium. L'oxydation ainsi que nous l'avons mentionné pour l'ami-
no-9 anthracène 1a (1), peut s'expliquer par l'intervention du cation NO^+
engendré à partir du nitrite en milieu acide ; mais, dans ce cas, le ca-
tion est également capable d'attaquer le doublet libre de l'azote et de don-
ner ainsi une faible quantité de sel de diazonium.

Ce résultat de l'action des nitrites n'est pas étonnant du fait
de la disposition des deux fonctions amines qui, bien qu'étant situées sur
des noyaux différents, sont dans des positions telles qu'il est extrême-
ment facile, par oxydation, de passer à un produit stable : la diimine 6.
Et il est connu que chaque fois que l'on se trouve dans un cas analogue,
comme pour les paraphénylènediamines ou les diamines en 1-4 du
naphtalène, des difficultés se présentent pour la diazotation. (3). Bien
que, dans certaines conditions, ces diamines puissent être diazotées, il
nous a semblé intéressant, plutôt que d'avoir recours à des méthodes
très particulières, d'utiliser la méthode de diazotation par l'oxyde
azotique pour réaliser la tétrazotation de la diamine 4.

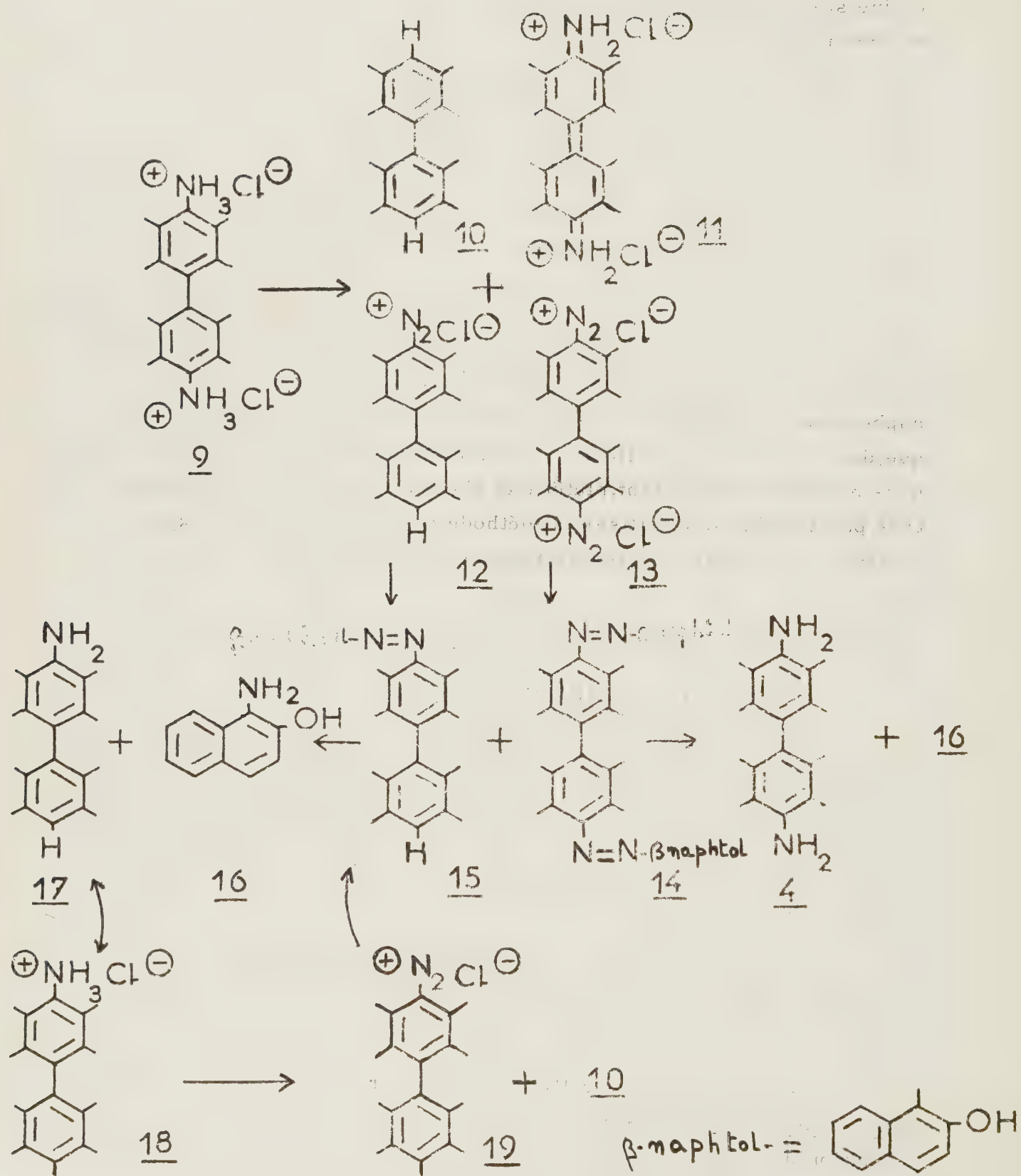
III- ESSAIS DE DIAZOTATION PAR L'OXYDE AZOTIQUE.

RESULTATS EXPÉRIMENTAUX :

L'action de l'oxyde azotique sur une solution éthérée de la
diamine 4 provoque essentiellement la transformation de celle-ci en
bianthryle 10, produit qui résulte d'une réduction complète du sel de bis
diazonium formé 13 ou de l'un de ses précurseurs. A côté du bianthryle,
on peut caractériser, des traces de la diimine 6 sous forme salifiée
et de sel de diazonium .

Si cette réaction est conduite dans l'acétonitrile, les pro-
duits isolés sont les mêmes, mais avec ce solvant on constate que le pour-
centage de bianthryle a fortement diminué au profit des deux autres com-
posés.

Enfin, lorsque cette réaction est réalisée sur le chlorhydrate
de la diamine en suspension dans l'Ether on observe une très lente trans-
formation du précipité. Dans ce cas, la réduction complète est très net-
tement limitée mais le précipité obtenu demeure un mélange du sel de la



diimine 6 avec deux sels de diazonium dont l'un est certainement le sel de bis diazonium attendu 13 et l'autre le sel 12 provenant de la réduction d'une seule des deux fonctions de 13. C'est ce que nous avons vérifié en traitant le mélange de sels de diazonium par le β -naphtolate de sodium. Le produit de cette réaction est bien lui aussi un mélange de deux composés colorés et nous pouvons déjà indiquer qu'il s'agit du bis azoïque 14 et du mono azoïque 15. Les spectres infra-rouge de 14 et 15 sont presque superposables : ils ne diffèrent que par la présence d'une bande supplémentaire à 935 cm^{-1} dans le spectre du mono azoïque 15.

Avant d'entreprendre les démonstrations de structure et de trouver une explication à la formation des produits obtenus, on peut rassembler dans un tableau le pourcentage de chacun de ces produits suivant les conditions de la diazotation .

Produits isolés ↓	Amine libre		Amine salifiée
	Ether	Acétonitrile	Ether
bisazoïque <u>14</u>	trace*	11%	59%
mono azoïque <u>15</u> (une fonction réduite)	trace*	37%	21%
Bianthryle <u>10</u> (deux fonctions réduites)	90%	35%	6%
Diimine <u>6</u> (produit d'oxydation)	trace*	17%	12%

* Présence révélée par chromatographie sur couche mince.

STRUCTURES DES AZOÏQUES 14 et 15 :

Outre l'analyse centésimale, la structure du bis azoïque 14 a été confirmée par sa réduction. L'action du zinc en milieu acétique fournit, en effet, une molécule de diamine 4 et deux molécules d'amino-1 naphthol-2 16. En appliquant la même méthode au mono azoïque 15, on isole une seule molécule d'amino-1 naphthol-2 et une molécule d'amino-9 bianthryle-10, 10', 17, que nous avons préparé par ailleurs d'une façon avantageuse (1).

Disposant d'amino-9 bianthryl nous avons étudié l'action de NO sur cette amine ; nous avons constaté que là aussi la réaction secondaire de réduction était très importante. En effet, l'oxyde azotique réagit instantanément sur l'amine libre 17 pour donner 20% seulement de nitrate de diazonium et 80% de bianthryle. Si l'on s'adresse à du chlorhydrate 18 on observe encore la formation de bianthryle (20%) et du chlorure de bianthryle diazonium 19 (80%) qui copule très facilement sur le β -naphthol en conduisant au mono azoïque 15.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS :

Nous pouvons remarquer tout d'abord que dans aucun des cas examinés on isole le sel de mono diazonium du diamino bianthryle ce qui implique pour la diamine 4 une tétrazotation totale et très rapide. Par contre, cette tétrazotation par NO se trouve compliquée par deux réactions parasites : la grande oxydabilité de l'amine de départ et l'extrême facilité de réduction du sel de diazonium correspondant. Cette réduction peut affecter l'une des fonctions seulement et conduire au sel de bianthryle diazonium 13 ou bien les deux fonctions et fournir le bianthryle 10.

L'examen de nos résultats (voir tableau) révèle que la réduction est prépondérante lorsque la réaction est effectuée sur l'amine libre. Cette réduction n'est pas exceptionnelle dans la série, puisqu'elle a été observée chez l'amino-9 phényl-10 anthracène, 1b. Toutefois, dans ce dernier cas, la salification la supprime totalement ; ce que nous n'avons pas observé ici avec la diamine 4 pour laquelle la salification ne fait qu'atténuer le phénomène parasite.

De ce fait il n'est pas inattendu que la diamine puisse agir comme réducteur, mais il ne semble pas que cela soit l'origine unique de la réduction constatée car si la diamine seule jouait le rôle de réducteur on devrait retrouver une fraction de produit d'oxydation (la diimine 6) équivalente au pourcentage total de réduction à deux électrons ; ce qui n'est pas le cas. Il faut donc admettre, vu les pourcentages en produits réduits, que cette réduction peut résulter aussi d'une action directe du solvant-éther ou acétonitrile-sur le sel de diazonium ou plutôt sur l'un de ses précurseurs car, le sel précipité ne semble pas susceptible d'être réduit par l'éther. Il n'est pas exclu, également, que des traces d'eau - surtout dans le cas de l'acétonitrile - puissent jouer un rôle dans cette réduction.

A propos de la diimine 6, il nous paraît opportun de revenir sur le schéma réactionnel hypothétique préalablement proposé pour ce type de diazotation (1) et (2). Car, pour la diamine 4, si l'action d'une première molécule de NO fournissait un monoradical, on pourrait s'attendre à ce que l'arrachement d'un deuxième électron intervienne très facilement et qu'en conséquence la fraction de di-imine récupérée doive être là aussi très importante. Toutefois, ce n'est pas une preuve formelle de la non-validité du mécanisme postulé, car il est difficile de savoir si la fixation de NO sur le monoradical n'intervient pas plus rapidement que l'arrachement du deuxième électron ou d'un atome d'hydrogène.

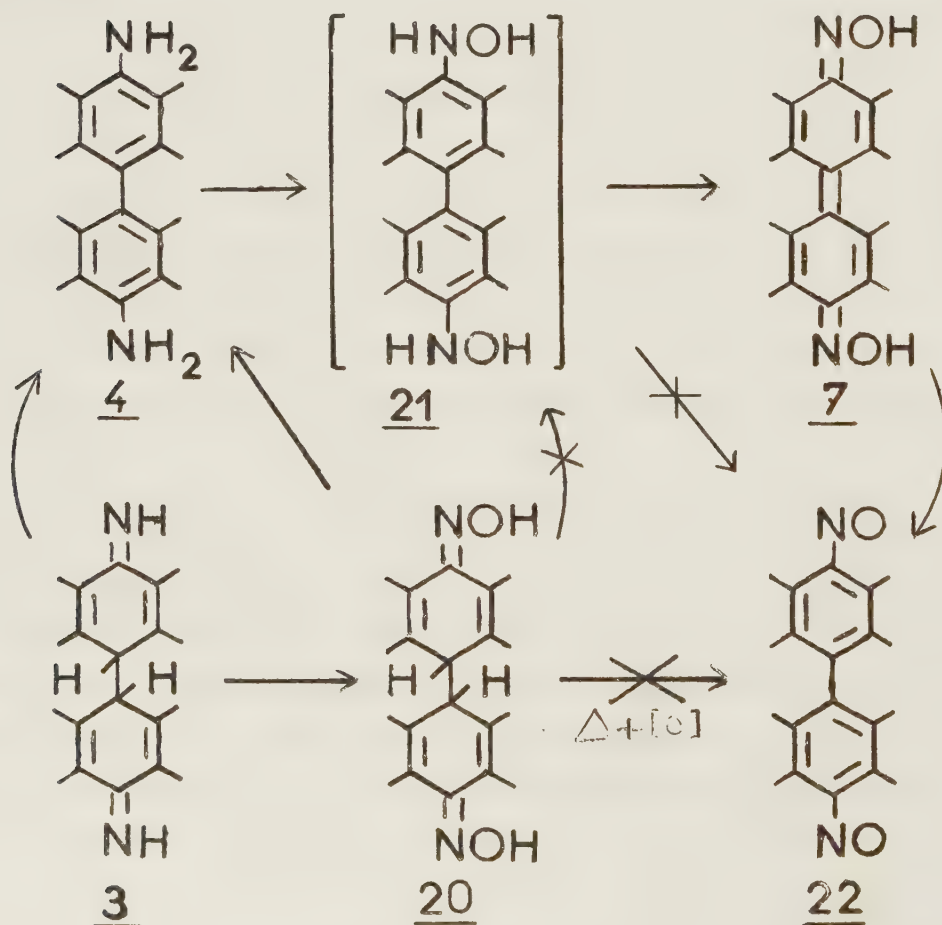
IV- LE DINITROSO-9,9' BIANTHRYLE - 10, 10', 22.

Nous avons vu qu'il n'est pas possible d'isoler à l'état pur le sel de diazonium du diamino bianthryle 13 car il se trouve immanquablement souillé d'un produit de réduction : le sel de diazonium du mono amino bianthryle, 12. L'impossibilité de séparer ces deux sels ne nous permettait pas d'étudier les propriétés du cation bis diazonium. Nous avons donc été amenés à rechercher une autre voie d'accès susceptible de conduire d'une manière univoque au sel de bis diazonium 13.

Or, depuis BAMBERGER (4), il est connu que l'action de l'oxyde azotique sur les dérivés nitrosés aromatiques fournit quantitativement les nitrates de diazonium correspondants. Nous avons envisagé d'utiliser ce type de réaction, mais le dérivé dinitrosé du bianthryle n'étant pas connu, nous avons dû en faire la synthèse.

1°) PRÉPARATION DU DINITROSO-9, 9' BIANTHRYLE, 22.

Les dérivés nitrosés sont généralement trop facilement réductibles pour pouvoir être isolés par une réduction directe des composés nitrés ; c'est pourquoi ils sont habituellement préparés par oxydation des arylhydroxylamines à l'aide d'oxydants modérés. Nous avons alors envisagé les méthodes possibles d'obtention du dihydroxylamino bianthryle, qui, par oxydation à quatre électrons, doit conduire



au composé dinitrosé attendu. On pouvait toutefois craindre, étant donné les positions des fonctions hydroxylamines, que le processus oxydant ne se limite à une oxydation à deux électrons aboutissant à la dioxime 7.

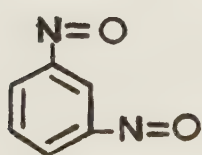
Nous avons malgré tout, tenté de préparer le dihydroxylamino-9,9' bianthryle 21 dont le précurseur le plus approprié pouvait être la dioxime du bianthrone 20 que nous avons précédemment décrite (1). En effet, l'isomérisation de cette dioxime par les alcalis ou la chaleur devait nous amener à la dihydroxylamine comme il était connu pour le couple diimine-diamine (1). Or, comme cela a déjà été montré pour un composé de la même série(1), l'action de la potasse méthylique détermine, en plus de la tautomérie classique, une réduction en diamine 4. Afin d'éviter cette réduction parasite, nous avons essayé l'isomérisation thermique qui pouvait conduire à un équilibre des deux formes tautomères ; l'apport d'un oxydant pouvait alors déplacer l'équilibre vers la formation directe du composé dinitrosé 22. Nous avons traité des solutions organiques de la dioxime 20 au reflux de solvants à haut point d'ébullition en présence de bioxyde de plomb ou d'oxyde d'argent. L'obtention, par cette voie, de plusieurs produits en mélange nous a amenés à envisager l'oxydation directe de la diamine 4 par l'acide para nitro perbenzoïque. Là encore, nous n'avons pas abouti à la dihydroxylamine 21 mais à la dioxime du bianthrone 7, qui doit résulter comme nous l'avons précédemment indiqué d'une oxydation à deux électrons du dihydroxylamino bianthryl 21, et qui est stable dans le milieu oxydant utilisé.

La voie la plus prometteuse pouvait être alors d'appliquer à cette dioxime 7 la technique de NIETZKI et coll. (5) et (6) qui préparaient le dinitroso-1,4 naphthalène par oxydation de la dioxime de la naphthoquinone 1-4 à l'aide du ferricyanure de potassium. Ces auteurs dissolvaient leur dioxime dans une solution concentrée et chaude de carbonate de sodium ; notre produit étant insoluble dans ce milieu, il s'est avéré nécessaire d'utiliser un solvant susceptible de dissoudre simultanément la dioxime et les réactifs minéraux $K_3Fe(CN)_6$ et CO_3Na_2 .

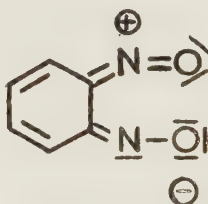
Nous avons constaté que le mélange diméthylformamide-eau dans le strict rapport de 2/1 répondait à cette exigence et que, dans ces conditions, le dinitroso 9, 9' bianthryle 22 précipitait en cristaux rouge orangé (Rdt. 75%).

2°) STRUCTURE DU DINITROSO-9, 9' BIANTHRYLE, 22 :

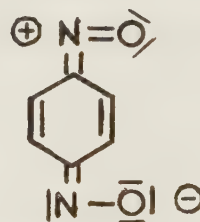
J.H. BOYER et coll. (7, 8 et 9) ont récemment entrepris l'étude systématique de la déshydrogénation des dioximes : glyoximes ou quinone-dioximes, et ont donné les propriétés physiques et chimiques des produits résultants. Alors que le méta dinitroso benzène A est décrit comme possédant les propriétés d'un composé dinitrosé vrai, les isomères ortho B et para C ne possèdent pas les mêmes propriétés ; on les appelle, généralement, les pseudo-dinitroso benzènes.



A



B

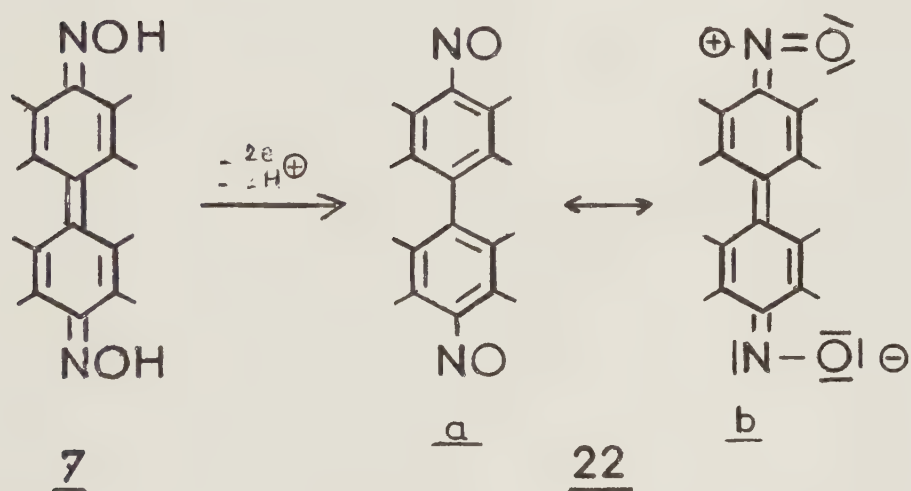


C

L'isomère para C, par exemple, présente une grande stabilité vis à vis des oxydants ; il ne possède pas de monomère bleu-vert et réagit négativement au test de Liberman. Une autre constatation qui manifeste la singularité de ce composé para dinitrosé est celle qui a été faite dans la réduction polarographique (10). Alors que le méta dinitroso benzène A se réduit, en une seule étape, à deux électrons pour donner la méta nitroso phénylhydroxylamine, la réduction de

l'isomère para C est plus complexe : il se réduit en deux étapes respectivement à quatre électrons pour conduire à la paranitroso aniline, intermédiaire réductible qui donne, avec deux électrons, la para amino-phénylhydroxylamine.

Le problème se posait, par suite, pour le dinitroso bianthryle de savoir s'il devait être considéré comme un composé dinitrosé vrai (22a), ou s'il fallait envisager une délocalisation (22b) analogue à celle observée en série benzénique ou naphthalénique.



3°) PROPRIÉTÉS DU DINITROSO-9, 9' BIANTHRYLE, 22 :

Nous allons voir que l'ensemble de ses propriétés nous permet de le décrire comme étant le dinitroso bianthryle vrai 22a, alors qu'on pouvait attendre une structure de forme pseudo du fait de la position des deux fonctions nitrosées sur des carbones méso-oppo- sés. C'est vraisemblablement l'empêchement à la planéité (que nous avons observé sur les modèles moléculaires du type Leybold) qui doit déstabiliser la forme pseudo.

Le spectre UV-visible de ce composé lève déjà toute am- guité sur sa structure réelle ; c'est, en effet, le spectre d'une molécule

anthracénique présentant cinq maximum (voir partie expérimentale).

On note d'autre part, dans le spectre infra-rouge, l'existence d'une bande à 1460 cm^{-1} qu'on peut attribuer à la liaison -N=O et l'absence de bande à 1590 cm^{-1} - 1630 cm^{-1} relative aux liaisons C=N- .

Nous avons vérifié de plus qu'une réduction modérée par le zinc en milieu neutre transforme la molécule d'une façon symétrique en diamino-9, 9' bianthryle.

4°) ACTION DE NO SUR LE DINITROSO BIANTHRYLE :

Une preuve également formelle de la structure vraie du dinitroso bianthryle est celle qui nous est fournie par le résultat de l'action de NO sur ce composé. En effet, le passage de l'oxyde azotique selon (4) dans ses solutions toluéniques détermine bien la précipitation d'un sel dont la majeure partie est identifiée au nitrate de bianthryle bis diazonium, car, par copulation il donne bien le bis azoïque 14. Toutefois, la chromatographie analytique en couche mince du résultat de la copulation révèle, là encore, l'existence d'une certaine quantité de mono azoïque 15, (Rdt. de 5 à 8%) et, par suite, la présence de sel de diazonium de l'amino bianthryle 12, dans le produit de la diazotation. En dépit de purifications très poussées des sels de diazonium, sous forme de fluoborate, nous n'avons jamais pu éliminer totalement le sel de monodiazonium et obtenir une analyse correcte du bis sel.



Cependant, malgré cette faible quantité du produit de réduction, ce n'est qu'à partir du sel de bis diazonium 23 ainsi obtenu que nous avons pu analyser correctement le bis azoïque 14.

Comme pour la diazotation de la diamine 4, nous constatons que le sel de bis diazonium formé se réduit encore mais en bien moindre proportions. La réduction, ici, qui ne peut être due qu'au solvant, n'affecte qu'une seule fonction. Nous avons pourtant vérifié que, dans un solvant aprotique tel que le tétrachlorure de carbone, cette réduction se produisait encore. L'explication la plus vraisemblable de cette réduction pourrait alors se trouver dans la présence quasi inévitable de traces d'eau dans les solvants utilisés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les points de fusion sont déterminés de façon instantanée au bloc de Maquenne et au banc chauffant de Kofler pour les sels de diazonium. Les spectres d'absorption infra-rouge sont enregistrés sur les appareils Perkin-Elmer 257 et infracord 137, les spectres d'absorption UV-visible sur un appareil Cary 11. Les analyses élémentaires ont été effectuées soit au Laboratoire de Microanalyse de la Société Roussel-Uclaf, soit au Laboratoire de Microanalyse du CNRS à qui nous adressons tous nos remerciements.

I. - LE DIAMINO-9, 9' BIANTHRYLE, 4.

1°) OXYDATION DE LA DIAMINE DU BIANTHRYLE 4 PAR PbO₂:

a) La diimine du bianthrnylidène, 6.

100mg de diamine, 4, F = 342-343°C sont dissous dans 100 cm³ de benzène anhydre, et l'on introduit dans la solution, sous vive agitation, 500 mg de PbO₂. Après extinction de la fluorescence verte caractéristique de l'amine, le résidu minéral est séparé par filtration. La solution est amenée presque à sec ; il cristallise alors un produit incolore qui est lavé plusieurs fois à l'éther anhydre. On recueille ainsi 70 mg de diimine du bianthrnylidène 6, F = 350-351°C (anisole) (Rdt. 70%).

Analyse : C₂₈H₁₈N₂

Calc. % :	C 87,9	H 4,7	N 7,3
Tr. :	87,7	4,7	7,4

Spectre UV-visible (HCCl_3) : $\lambda_{\text{max. nm}}(\log \epsilon)$ 365(4, 29) ; 287(4, 26).

Spectre IR (suspension dans l'huile de vaseline) :

✓ N-H 3300 cm^{-1}
 ✓ C=N- 1620 cm^{-1}

b) Action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur 6 : la bianthrnylidène dioxime 7.

A une suspension de 500 mg de la diimine 6 dans 35 cm^3 de dioxanne chauffée vers 120°C, on ajoute une solution hydro-alcoolique de HCl, NH_2OH ainsi constituée : 250 mg de HCl, NH_2OH (léger excès) et 150 mg d'acétate de sodium sont dissous dans 5 cm^3 d'eau et 10 cm^3 d'éthanol. Lors de l'addition de cette solution, l'imine se dissout et le milieu réactionnel brunit. Après 5 mn de chauffage au reflux, la solution devient jaune clair au fur et à mesure que précipite la dioxime 7 en cristaux incolores. Après centrifugation et lavages successifs à l'eau puis à l'éthanol, on isole 448 mg de la dioxime 7, F = 357-358°C (dioxanne) (Rdt. 83%).

Analyse $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$

Calc. % :	C 81, 14	H 4, 38	N 6, 76	O 7, 72
Tr. :	81, 0	4, 5	6, 5	8, 0

Spectre UV-visible (CH_3CN) : $\lambda_{\text{max. nm.}}(\log \epsilon)$ 345(4, 19) ; 287(4, 04) ; 234(4, 54).

Spectre IR (suspension dans l'huile de vaseline) :

✓ OH large bande autour de 3300 cm^{-1}
 ✓ C=N 1600 cm^{-1}

c) Hydrolyse acide de la di-imine 6 et de la dioxime 7 : la bianthrnylidène 8.

La diimine 6 et la dioxime 7 s'hydrolysent dans les mêmes conditions. Il suffit de traiter le produit au reflux du dioxanne à 10% d'HCl (en présence d'acide pyruvique dans le cas de la dioxime).

On recueille quantitativement le bianthrnylidène connu 8, F = 367-368°C (acétophénone) (F = 335°C, litt.).

Analyse $C_{28}H_{16}O_2$

Calc. % :	C 87,5	H 4,2	O 8,3
Tr :	87,3	4,5	8,4

Spectre UV-visible ($HCCl_3$) : λ_{max} . nm (log ϵ) : 395(4,18) ; 307(4,11) ;
290 (4,209).

2°) OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE LA DIAMINE :

41 mg de diamine 4 (F= 342-343°C) sont dissous dans l'acétonitrile à $10^{-1}M$ de perchlorate de lithium. L'oxydation est conduite sur électrode tournante à platine polie (Référence Ag/Ag^+ , $10^{-2}M$) en milieu neutre non tamponné . On observe un brunissement très net de la solution qui persiste pendant 20 mn environ. Ce brunissement s'atténue au fur et à mesure que précipitent des aiguilles jaunes identifiées au perchlorate de la diimine 6. La courbe $i = f(E)$ est tracée ; le potentiel de demi-vague est de 240 mV.

3°) ACTION DU NITRITE D'ISOAMYLE SUR LE CHLORHYDRATE DE LA DIAMINE 4.

Le chlorhydrate de la diamine, préparé à partir de 105 mg de 4 (F = 340-343°C), est mis en suspension dans l'acétonitrile. Sous vive agitation, à 0°C, on verse goutte à goutte $0,5\text{ cm}^3$ de nitrite d'isoamyle fraîchement distillé ; on laisse réagir 1 heure. Après décantation du précipité jaune obtenu et lavages à l'acétonitrile, on isole 100 mg de chlorhydrate de la diimine 6 (Rdt. 90%) identifié à un échantillon authentique après retour à la base libre.

L'acétonitrile de réaction et de lavage est traité par un excès d'éther. Il précipite quelques cristaux brun-orangé (F déc. = 160°C) qui réagissent sur le β -naphtol pour conduire au mélange des deux azoïques 14 et 15 décrit ci-après.

4°) ACTION DE L'OXYDE AZOTIQUE SUR LA DIAMINE 4:

a) Dans l'éther :

L'oxyde azotique NO réagit instantanément sur une solution de 100 mg de diamine 4 dans l'éther provoquant sa transformation quasi intégrale en bianthryle 10 (F = 316-318°C), soluble dans l'éther, identifié à un échantillon authentique (11) (Rdt. 90%).

Les propriétés du faible précipité formé sont bien celles que l'on peut attendre d'un sel de diazonium : bande à 2200 cm^{-1} en IR.

Par chromatographie sur couche mince, on peut déceler, à côté du dianthryle, la présence de diimine du bianthrnylidène 6.

b) Dans l'acétonitrile.

Une solution de 200 mg de diamine 4 dans 50 cm^3 d'acéto-nitrile est introduite dans le réacteur préalablement purgé à l'oxyde azo-tique . La fluorescence de l'amine disparaît aussitôt. La solution brunit et présente une fluorescence bleue. On maintient le passage de NO pen-dant 90 mn, puis on purge à l'azote R.

Nous obtenons une solution limpide qui laisse précipiter par addition d'éther un produit orangé-brun que nous séparons par filtration.

Par dissolution dans l'acétonitrile et reprecipitation à l'éther, nous séparons :

- un insoluble dans l'acétonitrile qui est identifié au nitra-te de diimine du bianthrnylidène (Rdt. 17%).
- un composé soluble dans l'acétonitrile qui reprécipite par addition d'éther et qui présente bien les propriétés d'un cation diazonium: - bande $-\text{N}^+\equiv\text{N}$ à 2200 cm^{-1}
 - traité par une solution aqueuse de β -naphtolate de sodium, il fournit un composé violet-brun qui s'est avéré être un mélange des azoïques 14 (Rdt. 11%) et 15 (Rdt. 37%).

La solution éther-acétonitrile est lavée soigneusement à l'eau puis séchée et enfin évaporée. On isole ainsi 63 mg de bianthryle

10, (F = 317-318°C), (Rdt. 35%).

c) Dans l'éther, en présence d'un excès d'HCl gazeux et sec.

On dissout 130 mg de diamine 4 dans 50 cm³ d'éther anhydre. La solution étherée est alors traitée par un courant d'HCl gazeux et sec. La suspension du chlorhydrate est envoyée dans le réacteur, où on laisse passer l'oxyde azotique pendant 6h. Après une purge à l'azote, on centrifuge le précipité rouge-orangé et le lave soigneusement à l'éther anhydre ; on recueille ainsi 170 mg, F_{déc.} = 160°C, du mélange des deux sels de diazonium identifiés après copulation, sur le β-naphtol (voir ci-après). Comme précédemment, on caractérise à côté, 12% environ de chlorhydrate de la diimine 6 et 6% de bianthryle, 10.

5°) COPULATION SUR LE β-NAPHTOL : LES AZOÏQUES 14 et 15.

Les sels de diazonium obtenus dans 4c sont traités par un léger excès de β-naphtolate en solution aqueuse refroidie à 0°C, sous agitation. On observe la formation d'un composé violet foncé qui est centrifugé, lavé à la soude aqueuse à 10% puis à l'eau, et enfin séché dans un dessiccateur.

Par chromatographie sur gel de silice (0,05-0,2) activé 3 heures à 140°C, on sépare :

a) au mélange cyclohexane-benzène, le monoazoïque 15, F = 315-317°C (benzène) (Rdt. 21%).

Analyse : C₃₈H₂₄N₂O

Calc. % :	C 87,0	H 4,61	N 5,34	O 3,05
Tr	!	86,9	4,8	5,6
				2,7

Spectre UV-visible (HCCl₃): λ_{max.} nm. (log ε) 550 (4,22) ; 387(4,12)
367(4,09) ; 349(3,97)
332 (3,81) ;

épaulement à 300 (4,14) ; 248 (5,16).

b) au benzène pur, le bis azoïque 14, F = 372-375°C (toluène) (Rdt. 59%).

Analyse : $C_{48}H_{30}N_4O_2$

Calc. %	:	C 83,0	H 4,3	N 8,1	O 4,6
Tr	:	82,96	4,67	7,75	4,77

Spectre UV-visible ($CHCl_3$): λ_{max} . nm. ($\log \epsilon$) 575(448) ; 420 (4,10) ;
épaulement à 300 (4,35) ; 264 (4,92).

6°) DÉMONSTRATION DE STRUCTURE DES AZOÏQUES
14 et 15

a) Du bis azoïque 14

On dissout 50 mg d'azoïque 14 (F=375°C) dans 15 cm³ de $CHCl_3$. On ajoute 3cm³ d'acide acétique et 300 mg de zinc en poudre. On chauffe vers 70-80°C ; la solution violette devient jaune et présente une fluorescence verte très intense. Cette solution est versée dans l'eau puis neutralisée au carbonate acide de sodium. Les produits organiques sont extraits au benzène. Après lavage et concentration de cette solution, on dissout la résine dans 100 cm³ d'éther anhydre que l'on traite par l'acide chlorhydrique gazeux et sec. Les chlorhydrates précipités sont repris par l'éther humide. L'insoluble gris est séparé puis séché sur P_2O_5 . On recueille 20 mg de chlorhydrate d'amino-1 naphthol-2 (Rdt. 70%) identifié après retour à la base libre à l'amino-1 naphthol-2 16 (F = 250-251°C), préparé par ailleurs par réduction du nitroso-1 naphthol-2.

La solution étherée, séchée sur SO_4Na_2 , évaporée, donne après lavage avec très peu de benzène 25 mg de diamino-9,9' bianthryle 4 (Rdt. 84%).

b) du mono azoïque 15

Après un traitement identique pour 50 mg de l'azoïque 15, on identifie l'amino-1 naphthol-2 16 et la mono amine du bianthryle 17 (F = 304-305°C) (Rdt. 80%) à un échantillon authentique préparé selon (1) F = 305°C et selon (12) F = 304-305°C.

Spectre RPE : Le produit étudié est diamagnétique.

3°) ACTION DES RÉDUCTEURS SUR LE DINITROSO-BI-
ANTHRYLE, :

a) Réduction par SnCl_2 , HCl .

On dissout à chaud 30 mg de dinitroso bianthryle 22 dans 5 cm³ de dioxanne. On ajoute 2 cm³ de solution réductrice SnCl_2 - HCl (1g pour 1 cm³). La solution se décolore très vite. Après traitement à l'ammoniaque, on extrait à l'éther, lave à neutralité et chasse l'éther. On recueille 28 mg de diamino-9,9' bianthryle 4 (Rdt. quant.)

b) Réduction par Zn , NH_4Cl .

La réduction ménagée effectuée dans le diméthylformamide par le zinc en milieu neutre conduit également à la diamine 4. (Rdt. quant.).

4°) ACTION DE L'OXYDE AZOTIQUE SUR LE DINITROSO
BIANTHRYLE,

Une solution de 200 mg de dinitroso bianthryle dans 100 cm³ de toluène anhydre est traversée par un courant de NO . De cette solution, précipitent aussitôt des cristaux rouge foncé. Après purge à l'azote, on isole par centrifugation 260 mg de nitrate de bianthryle bis diazonium, 23, F déc. : 155-160°C.

Ce sel se transforme aisément en fluoroborate en traitant le nitrate en suspension dans l'éther par de l'acide fluoroborique. Le fluoroborate copule sur le β -naphtol pour conduire au bianthryle bis azo β naphtol, 14, F = 375-376°C. (voir les résultats de l'analyse dans le paragraphe I-5b).

Par chromatographie préparative en couche mince on peut identifier, à côté, environ 5% de bianthryle azo β naphtol 15 (F = 315-317°C).

BIBLIOGRAPHIE

1. J. RIGAUDY, J. BARCELO et M. RABAUD, sous presse.
2. J. RIGAUDY et J. BARCELO, C.R. Acad. Sci., 1964, 258, 1529, et Bull. Soc. Chim., 1968, 3783.
3. K.H. SAUNDERS, The aromatic diazo compound, 2ème édition, E. Arnold et Co Londres, 21-27.
4. BAMBERGER, Ber., 1897, 30, 512.
5. R. NIETZKI et Fr. KEHRMANN, Ber., 1880, 20, 613.
6. R. NIETZKI et A.L. GUITERMAN, Ber., 1881, 21, 428.
7. J.H. BOYER, R.F. REINISCH, M.J. DANZIG, G.A. STONER et F. SAHHAR, J. amer. Chem. Soc., 1955, 77, 5688.
8. J.H. BOYER et U. TOGGWEILER, J. amer. Chem. Soc., 1957, 79, 895.
9. J.H. BOYER, U. TOGGWEILER et G.A. STONER, J. amer. Chem. Soc., 1957, 79, 1748.
10. G.A. STONER, Dissert. Abstr., 1956, 16, 660.
11. Ch. DUFRAISSE, L. VELLUZ et L. VELLUZ, Bull. Soc. Chim., 1938, 5, 605.

12. V.I. MINAEV et B.P. FEDOROV, J. Russ., ph. chem. Soc., 1929, 61, 143.
13. W. LÜTTKE, Z. Electrochem., 1957, 61, 302-313.

CHAPITRE III*

ACTION DE N_2O_4 SUR LA DIOXIME DE L'ANTHRAQUINONE :

LES SELS DE NITRO-10 ANTHRACÈNE DIAZONIUM-9

L'objectif du présent travail était de préparer les sels d'anthracène bis-diazonium-9, 10, 2. Compte tenu de la très grande oxydabilité du diamino-9, 10 anthracène 1, deux processus principaux, analogues à ceux qui avaient été précédemment appliqués au diamino-9, 9' bianthryle (1), pouvaient être envisagés à priori : le traitement du dérivé diaminé 1 par l'oxyde azotique ou bien l'action de ce même réactif sur le dinitroso-9, 10 anthracène, 4a.

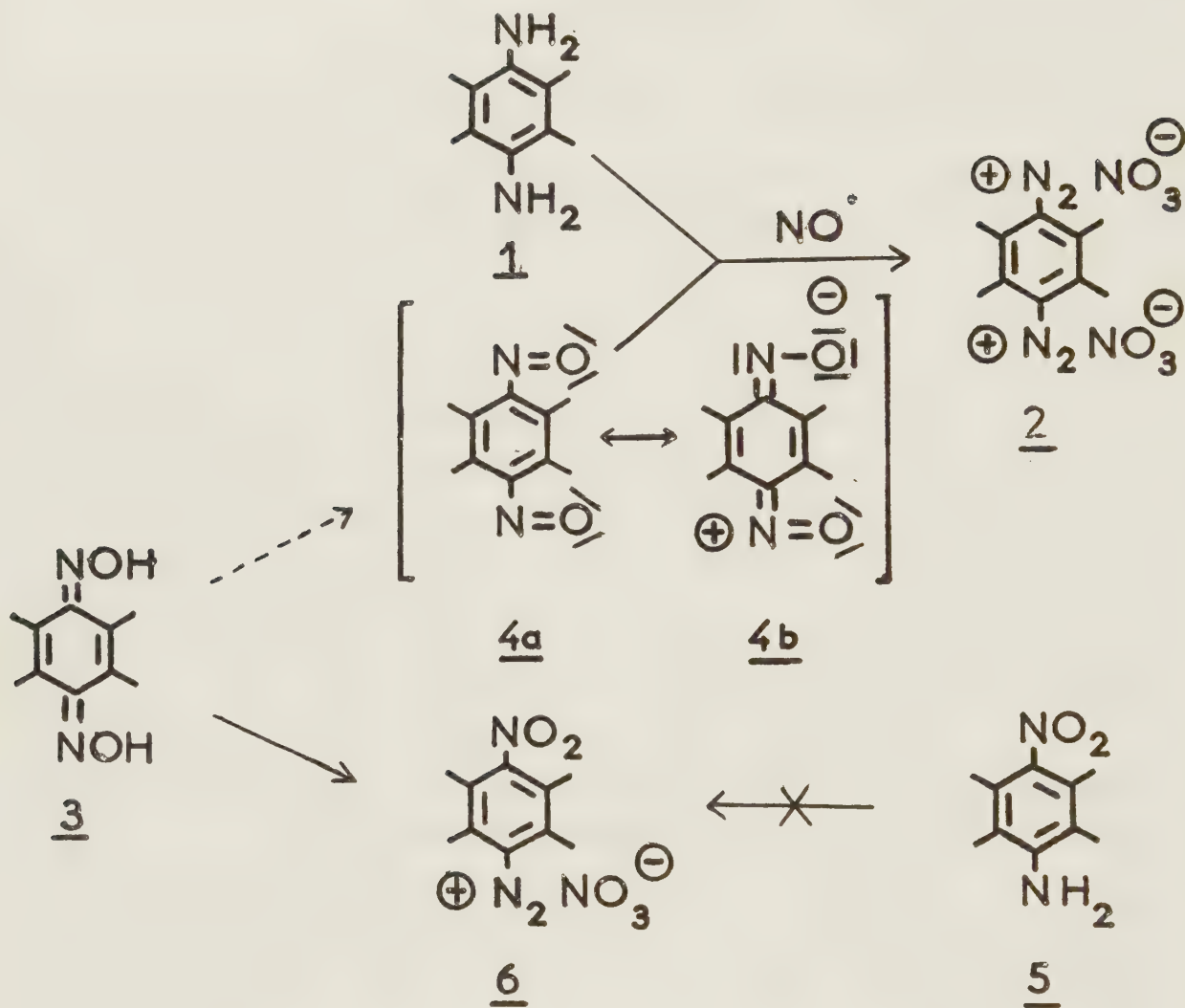
Les résultats de la seconde méthode s'étant révélés nettement meilleurs dans la série du bianthryle, c'est celle que nous avons choisi d'expérimenter tout d'abord, dans le cas présent.

Le dinitroso-9, 10 anthracène 4a n'étant pas explicitement décrit nous avons tenté de le préparer à partir de la dioxime de l'anthraquinone 3, par oxydation comme nous l'avons réalisé en série bianthranylique (1).

Dans certaines conditions, nous avons effectivement obtenu un composé nouveau qui pourrait correspondre au dérivé cherché se trouvant sous la forme pseudo 4b, mais, cette structure n'a pu être parfaitement établie : en tous cas, le composé obtenu ne conduisait pas à un sel de diazonium par traitement à l'oxyde azotique.

Par contre, au cours des essais d'oxydation de la dioxime 3, on a constaté que l'action de N_2O_4 à basse température nous permettait d'isoler, avec un bon rendement, le nitrate de nitro-10 anthracène diazonium-9, 6.

* La numérotation des formules recommence à chaque chapitre.



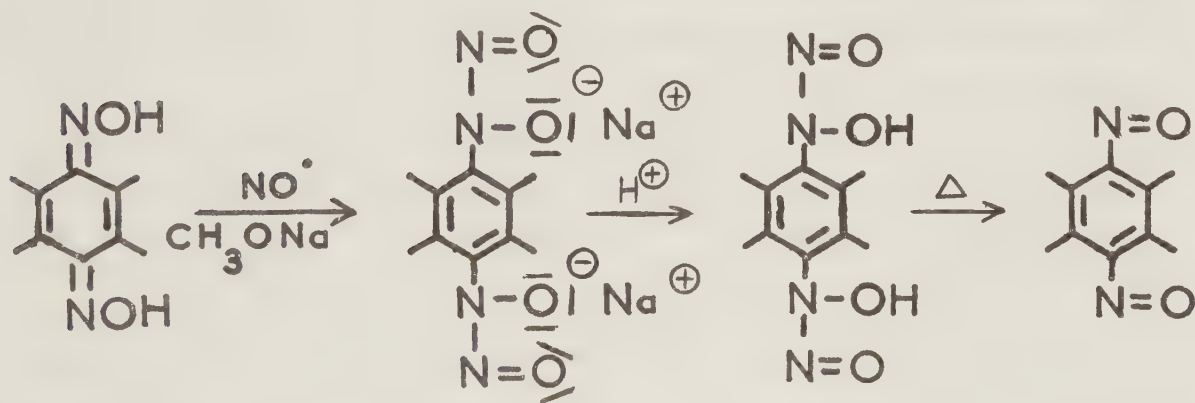
Ce sel de diazonium n'ayant pu être obtenu jusque là par diazotation directe de l'amino-9 nitro-10 anthracène **5**, il s'est avéré intéressant de préciser les conditions de sa formation et d'étudier son comportement vis à vis des nucléophiles et des réactifs caractéristiques de la fonction diazonium. Du fait de la présence d'un groupement attracteur d'électrons sur le sommet méso opposé à celui qui porte la fonction diazonium, on a en effet observé, chez ce cation, un accroissement de la réactivité au carbone vis à vis des nucléophiles déjà

constaté en série anthracénique (2) et (3). De plus, le groupement nitro étant susceptible de s'éliminer à l'état d'anion, on aboutit facilement à la diazo-anthrone ou à ses dérivés azotés.

Par ailleurs, la décomposition du fluoborate selon SCHIEMANN aboutit à un dérivé fluoré : le fluoro-9 nitro-10 anthracène, 21 où, comme il fallait s'y attendre, le fluor est particulièrement mobile et se trouve facilement remplacé par des nucléophiles.

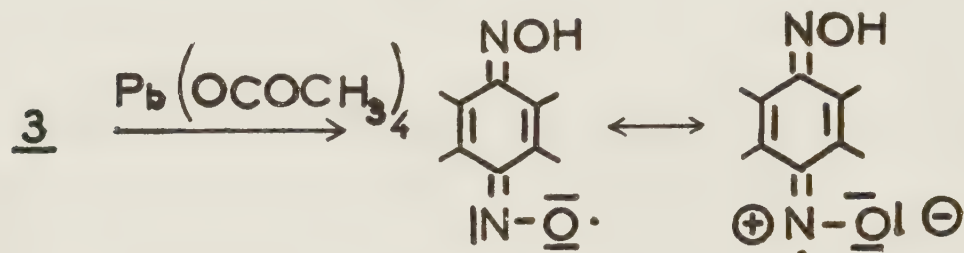
I- ESSAIS D'OBTENTION DU DINITROSO-9, 10 ANTHRACÈNE, 4.

Le dinitroso-9, 10 anthracène 4a a déjà été mentionné dans la littérature (4a et b) mais d'une manière très brève à propos de l'application à l'antraquinone dioxime 3 d'un mode général de préparation des dérivés para-dinitrosés. Cette préparation est fondée sur la décomposition thermique des di(N-nitroso) para-phénylène dihydroxylamines qui peuvent être obtenues sous forme salifiées en traitant par l'oxyde azotique sous pression les sels de la benzoquinone dioxime.



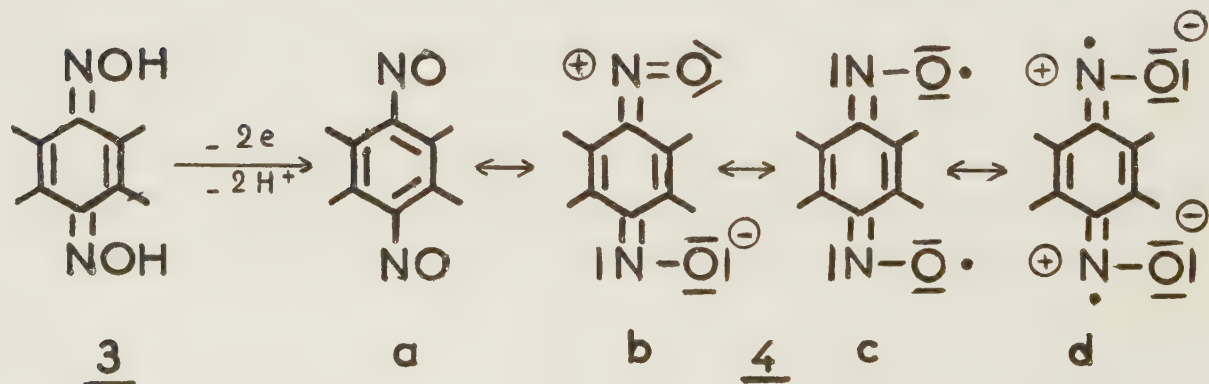
A la suite des résultats obtenus dans la série du bianthryle (1), nous n'avons pas cherché à reproduire cette technique et nous avons préféré utiliser l'action des oxydants. A ce propos, on peut noter que

NORMAN et coll. (5) ont récemment étudié l'action de $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_4$ sur la dioxime 3, mais il ne semble pas que ces auteurs aient caractérisé le dinitroso-9, 10 anthracène 4. Ils observent, par contre, la formation de radicaux de type iminoxyle:



Nous avons alors appliqué à la dioxime 3 le mode opératoire qui nous avait permis de décrire le dinitroso-9, 9' bianthryle(1). L'action de solution aqueuse de ferricyanure de potassium ou d'hypochlorite de sodium sur une solution alcaline de 3 provoque la précipitation d'un composé brun-rouge qui se décompose par la chaleur avec explosion vers 180°C . Si la réaction est conduite dans un solvant tel que le diméthylformamide ou le dioxanne, le produit résultant est l'anthraquinone ; et il en est de même si la dioxime 3, en solution dans l'éther, est traitée par PbO_2 ou Ag_2O .

L'action des oxydants (ClONa ou $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) doit permettre le transfert de deux électrons et l'expulsion des deux protons pour aboutir à 4 pour lequel on peut écrire les formules limites a, b, c et d.



L'ensemble des propriétés physiques et chimiques du composé F=180°C exclut les possibilités 4a, d et c, la forme 4b restant la plus probable bien que nous n'ayons pu en déterminer la nature exacte.

C'est ainsi que l'allure du spectre U.V. visible est typiquement dihydroanthracénique et interdit, par suite, la possibilité d'une structure nitrosée vraie 4a.

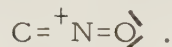
L'étude en R.P.E. révèle que le mélange obtenu est essentiellement diamagnétique (1% environ de forme radicalaire à l'état solide) ce qui élimine 4c et 4d. Il nous restait à considérer alors la possibilité de la forme pseudo nitrosée 4b. Le spectre infra-rouge du produit présente une analogie certaine avec celui de l'anthraquinone. On note toutefois la présence de deux bandes intenses dans le spectre de l'anthraquinone (à 1580 et 810 cm^{-1}) que l'on ne retrouve pas dans celui de ce composé. Par contre, on trouve, dans le spectre I.R. du produit d'oxydation, la présence d'une bande située à 2050 cm^{-1} qui peut être attribuée aux vibrations de groupements tels que $\text{>C}^+=\text{N}=\text{O}$. Cette bande se situe en effet, dans la région où l'on enregistre habituellement les vibrations des diazo-alcanes $\text{>C}^+=\text{N}=\text{N}<$, et il est naturel que les vibrations relatives à de telles liaisons puissent apparaître dans le même domaine du spectre (6). Par suite, la forme pseudo dinitrosée 4b paraissant la plus plausible, nous avons essayé de confirmer cette structure en utilisant les travaux de S.E. ELLZEY (7). Cet auteur propose deux types de réactions qu'il applique avec succès aux pseudo ortho et para dinitroso-benzènes: une réduction par le borohydrure de sodium, régénérant les dioximes initiales et une oxydation très rude par $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$ qui doit conduire aux composés dinitrés correspondants. Ces deux réactions ont été appliquées sans succès au produit de l'oxydation de la dioxime 3. Nous n'avons jamais pu mettre en évidence dans les mélanges résultant de ces deux opérations, par chromatographie analytique sur couche mince, ni la dioxime 3 régénérée par réduction ni le dinitro-9, 10 anthracène issu de l'oxydation par l'acide trifluoroperacétique.

II.- OXYDATION DE LA DIOXIME 3 PAR N₂O₄

1°) OBTENTION DU NITRATE DE NITRO-10 ANTHRACÈNE DIAZONIUM-9, 6 .

Devant l'impossibilité où nous nous trouvions de donner une structure définie au produit de l'action des oxydants sur la dioxime 3, nous avons cherché à réaliser une déhydrogénation à l'aide de réactifs qui pourraient agir d'une manière plus spécifique. Notre choix s'est porté sur NO₂ et N₂O₄ qui sont connus pour pouvoir réaliser de telles oxydations (8) et qui peuvent être utilisés en milieu non aqueux.

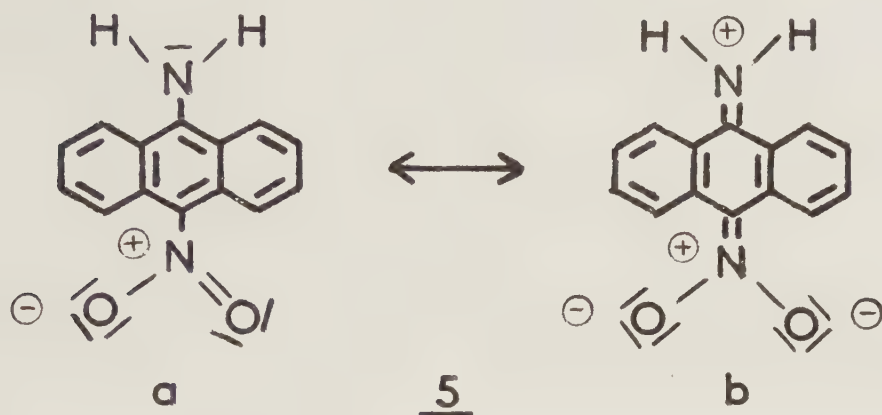
L'action du peroxyde d'azote à température ordinaire, c'est à dire NO₂, réactif radicalaire, sur des solutions étherées de la dioxime 3 conduit à un mélange constitué en majeure partie d'anthraquinone ; mais le spectre infra-rouge de ce mélange révèle, comme précédemment l'existence d'une bande attribuable aux vibrations du groupement



Par contre, l'action du peroxyde d'azote à basse température (de -40 à -50°C), c'est-à-dire l'action de N₂O₄ sur la dioxime, modifie l'issue de la réaction ; car, on observe alors dans le spectre infra-rouge du produit résultant une bande à 2200 cm⁻¹ caractéristique d'une fonction diazonium. C'est en abaissant la température jusqu'à -50°C et en effectuant la réaction sur la dioxime en suspension dans le minimum d'éther que nous avons réalisé les conditions les plus favorables à l'obtention du nitrate de nitro-10 anthracène diazonium-9, 6.

Ce composé, très instable, (il explose spontanément à l'état sec dès la température ordinaire) se transforme aisément en fluoroborate de diazonium, 11. Avant d'examiner les propriétés assez singulières de ce fluoroborate de diazonium, qui seront décrites ultérieurement, nous pouvons remarquer que ces sels ne peuvent être

obtenus par diazotation directe de l' amino-9 nitro-10 anthracène, 5.

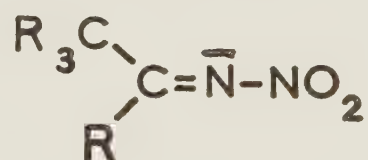


L'amine 5, comme l'ont récemment confirmé S. HÜNIG et coll. (9) résiste à l'action des agents de diazotation classiques : elle n'est pas diazotée dans les conditions où l'on obtient facilement les sels de diazonium de la picramide à savoir l'action de SO_4HNO sur l'amine en solution dans la pyridine, selon le mode opératoire préconisé par Cl. de MILT et coll. (10) pour la diazotation d'amines peu basiques. Les premiers auteurs invoquent pour expliquer cet échec l'importance de la forme 5b dont le poids doit être accru du fait de la structure anthracénique. Nous avons vérifié, en outre, que soumis à l'action de l'oxyde azotique, l' amino-9 nitro-10 anthracène 5 reste inchangé après deux heures de contact avec ce réactif. La préparation du nitrate de nitro-10 anthracène diazonium-9, 6, que nous proposons est donc , à ce jour, la seule voie d'accès possible à ce composé.

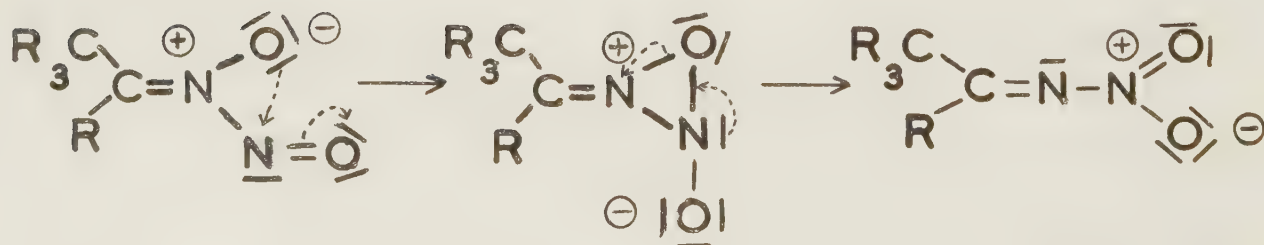
2°) MÉCANISME DE FORMATION DU NITRATE DE NITRO-10 ANTHRACÈNE DIAZONIUM-9, 6

Les propriétés du peroxyde d'azote N_2O_4 impliquent pour cette molécule l'existence d'une dissociation hétérolytique en ions NO^+

et NO_3^- (11). Ainsi N_2O_4 est un agent de nitrosation des amines ; avec les alcools, il conduit à la formation d'ions nitrite et nitrate ; enfin, récemment, K. CLUSIUS et M. VECCHI (12) ont mis en évidence la présence de l'ion nitrate dans N_2O_4 en observant l'échange de l'isotope N^{15} du nitrate de tétraméthylammonium dissout dans N_2O_4 liquide. Il est donc vraisemblable de supposer que le réactif qui transforme la dioxime en sel de diazonium est l'espèce NO^+ . D. T. MANNING et coll. (13) ont publié un mémoire relatif à l'action des agents de nitrosation sur les cétoximes. Bien que dans la plupart des cas, on observe la régénération de la cétone de départ, ces auteurs signalent que, pour les oximes de cétones terpenoïdes ou stéroïdes, il a été possible d'isoler les nitrimines correspondantes :



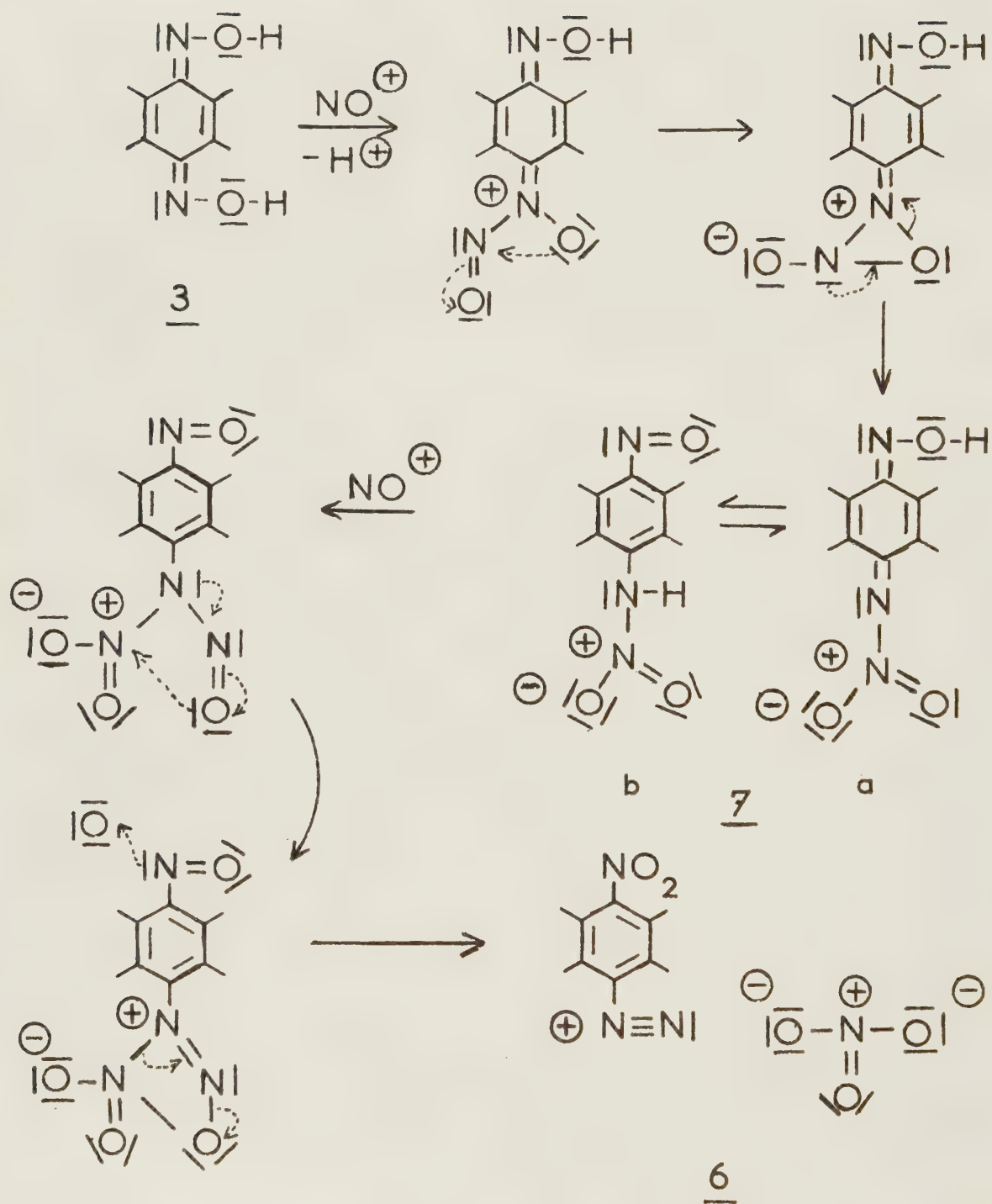
Par ailleurs, J. P. FREEMAN (14) a confirmé la structure de ces nitrimines par des considérations spectrophotométriques et a proposé un mécanisme qui peut rendre compte de leur formation.



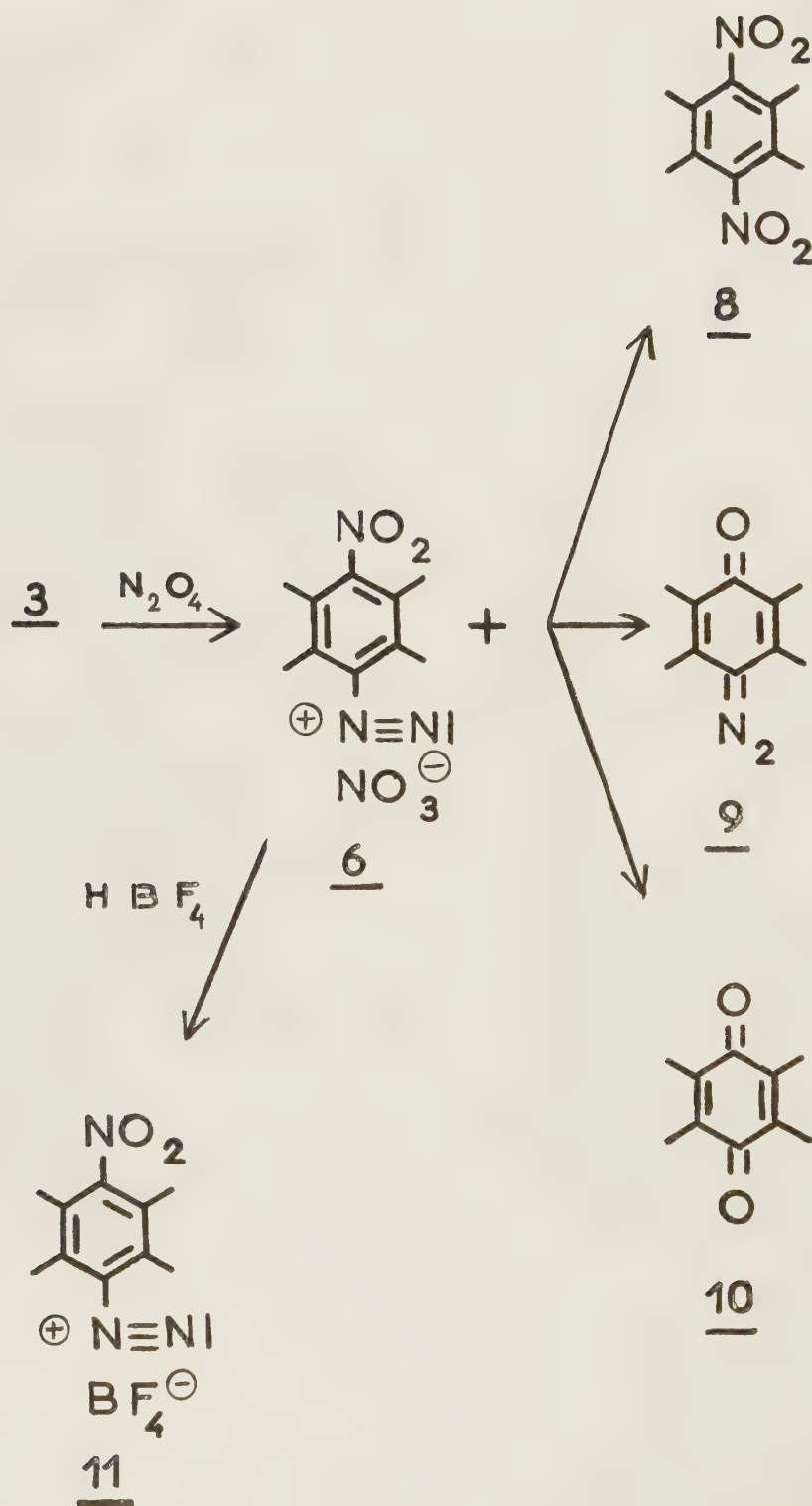
En détaillant ce mécanisme dans notre cas, nous pouvons envisager, dans une première étape, une attaque de l'espèce NO^+ sur le doublet libre de l'azote conduisant à une nitroso-nitrone; un transfert d'oxygène peut alors se produire par un mécanisme à trois centres probablement favorisé par la nature électrophile du groupement nitroso et fournir la nitrimine 7. La tautomérie éventuelle $7a \rightleftharpoons 7b$ doit permettre une nitrosation ultérieure à l'azote qui, après un transfert d'oxygène du même type que celui qui a été précédemment invoqué, doit aboutir au nitrate de nitro-10 anthracène diazonium-9, 6, compte tenu que le groupement nitroso formé s'oxyde très facilement en groupement nitro dans le milieu utilisé, sans doute sous l'effet de NO_3H libéré.

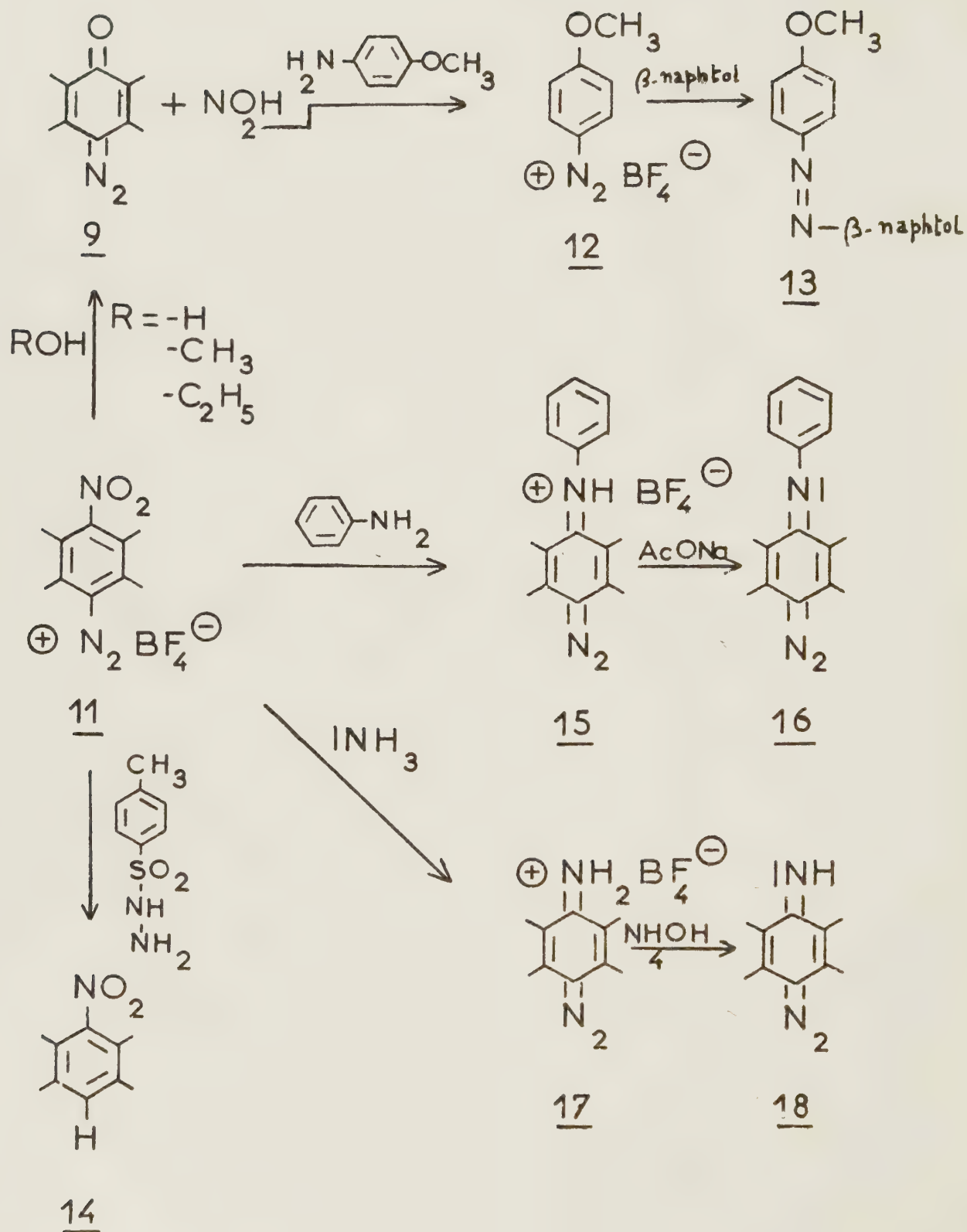
Si nous n'avons pu isoler aucun des intermédiaires postulés, nous avons effectué certaines observations qui sont en accord avec le mécanisme que nous proposons. Nous avons tout d'abord remarqué qu'il fallait travailler à une température assez basse pour s'assurer de l'existence du dimère N_2O_4 , car, dès la température de 20°C l'équilibre $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ est fortement déplacé en faveur de NO_2 et, comme nous l'avons déjà signalé, l'action de NO_2 conduit à un mélange où nous avons pu identifier l'anthraquinone et le dinitro-9, 10 anthracène, mais pas pu déceler de sel de diazonium (absence de bande à 2200 cm^{-1} en infra-rouge). Nous avons également vérifié que pour atteindre une transformation aussi complète que possible de 3 en nitrate de diazonium 6 il était nécessaire d'utiliser deux moles de N_2O_4 par mole de dioxime. Si on utilise une quantité moindre de N_2O_4 , le pourcentage en sel de diazonium diminue en faveur des produits secondaires précités, ce qui implique bien l'intervention des deux nitrosations postulées dans le schéma réactionnel.

En outre, ce mécanisme n'est pas sans analogie avec celui proposé par R. M. SCRIBNER (15) pour expliquer la formation des sels de diazonium par action de N_2O_4 sur les bases de SCHIFF, comme

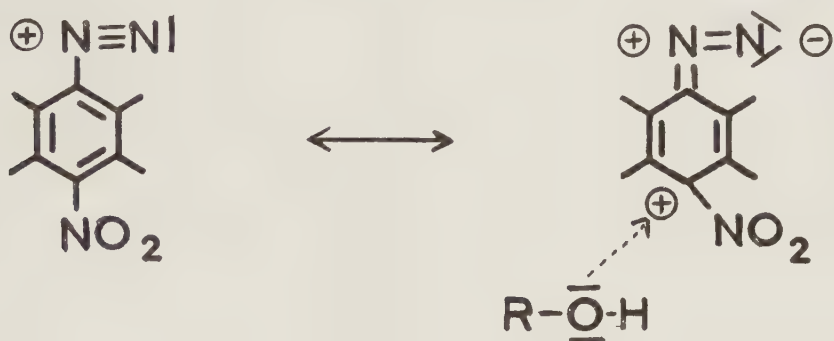


dioxime 3 comme D.T. MANNING et coll. (13) l'ont observé mais en totalité dans d'autres séries.



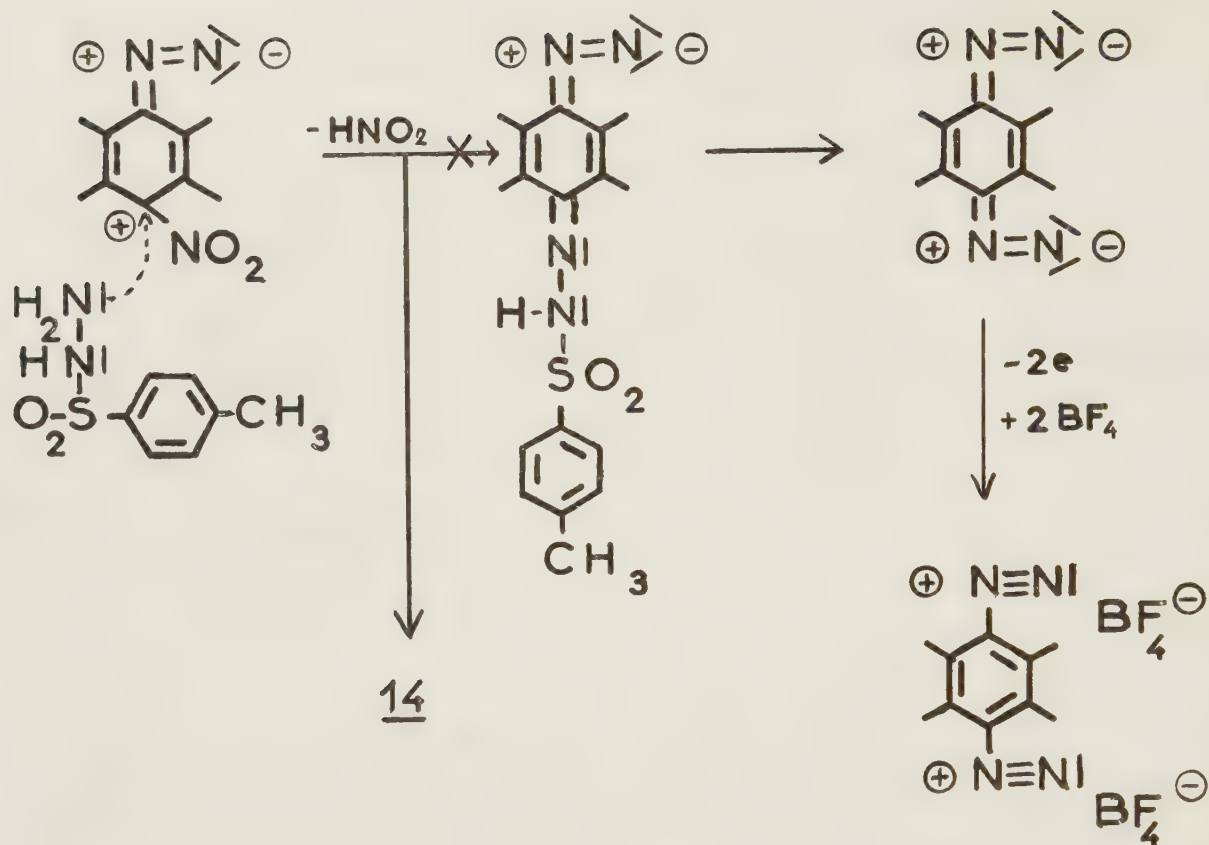


que nous avons effectivement vérifié en dissolvant le sel de diazonium dans l'eau, réaction qui engendre la diazo-anthrone, 9.



Cette transformation est univoque ; elle est également observée avec les alcools tels que le méthanol et l'éthanol. Dans le cas de l'eau, nous avons pu mettre en évidence l'acide nitreux formé en traitant l'eau réactionnelle par la para-méthoxy aniline dont le sel de diazonium 12 est particulièrement stable. Celui-ci a été identifié par copulation sur le β -naphtol ce qui a conduit au para-méthoxy benzène azo β naphtol, 13, dont on a préparé un échantillon d'autre part.

Nous avons tiré partie de cette intéressante propriété en effectuant des substitutions par divers nucléophiles tels que l'aniline, l'ammoniac et la para toluène sulfone hydrazine. Ce dernier réactif se révélait intéressant à priori car il pouvait nous permettre d'atteindre, par l'intermédiaire de l'hydrazone initialement formée, le bis diazo-9, 10 dihydro anthracène qui est susceptible de conduire, par une oxydation à deux électrons, au sel d'anthracène bis diazonium que nous cherchions à préparer.

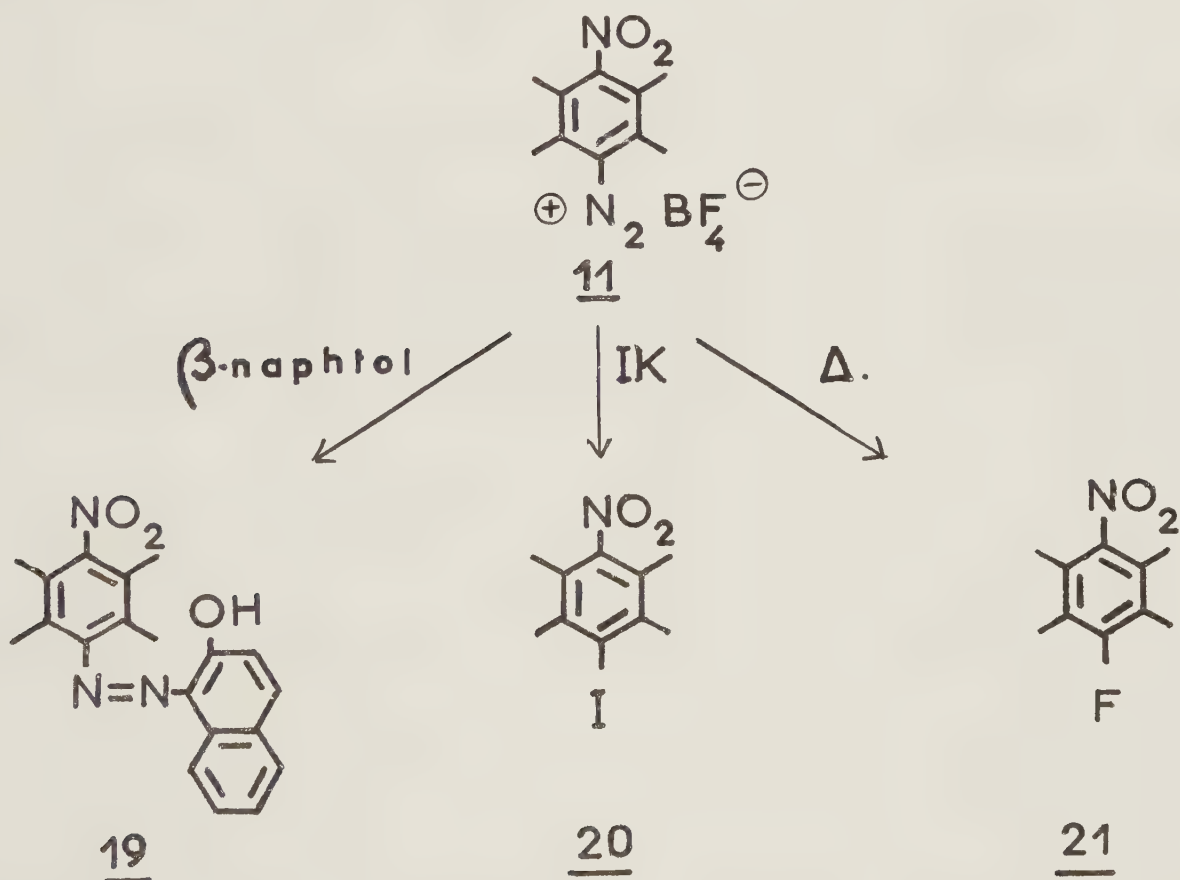


Les essais que nous avons effectués semblent montrer qu'au contraire l'hydrazine réduit la fonction diazonium, car on n'a pu isoler que du nitro-9 anthracène 14.

Par contre, l'action d'une solution étherée d'aniline sur une suspension du fluoroborate 11 dans l'éther aboutit à la formation du fluoroborate de la N-phényl diazo-anthrimine 15 qui n'était pas connue. Le traitement de ce sel par une base telle que l'acétate de sodium libère la diazo-imine N-phénylée 16 qui s'est avérée très stable, (la fonction diazo-alcane résiste à une recristallisation dans le méthanol). Par addition d'acide fort tel que HBF₄ ou HCl dans l'éther, on régénère le sel de la base 16 (fluoroborate ou chlorure) mais on ne passe pas au sel de diazonium comme cela a été réalisé en série benzénique sur des diazo-imines substituées par des groupements tels que -COCH₃ ou -SO₂C₆H₅ (18).

Quant à l'action de l'ammoniac, nous avons pu vérifier qu'elle se produisait normalement mais que, dans ce cas, du fait de la présence de NH_4OH quasi inévitable dans le milieu, on aboutissait, en majeure partie, directement à la base libre : la diazo-anthrimine 18, produit beaucoup plus sensible à la chaleur et à la lumière que la diazo-anthrone, dont nous avons différé l'étude. Malgré tout, nous avons pu séparer suffisamment de fluoroborate 17, beaucoup plus stable, pour satisfaire aux exigences de l'analyse et des mesures spectrographiques.

2°) RÉACTIONS CLASSIQUES DU FLUOROBORATE 11.



Si l'action du β -naphtolate de sodium conduit bien au nitro-10 anthracène azo-9 β naphtol 19 ce composé se trouve souillé, lorsqu'on effectue la copulation en milieu aqueux, d'une fraction importante de diazo-anthrone qui est toujours présente même si l'on prend soin de faire réagir le sel de diazonium par petite quantité sur un excès de naphtolate.

Si, pour éviter cette réaction parasite, on remplace l'eau par l'acétonitrile, par exemple, la copulation ne se produit plus, le sel de diazonium se décomposant sans doute, soit sous l'effet du réactif soit sous l'effet du solvant.

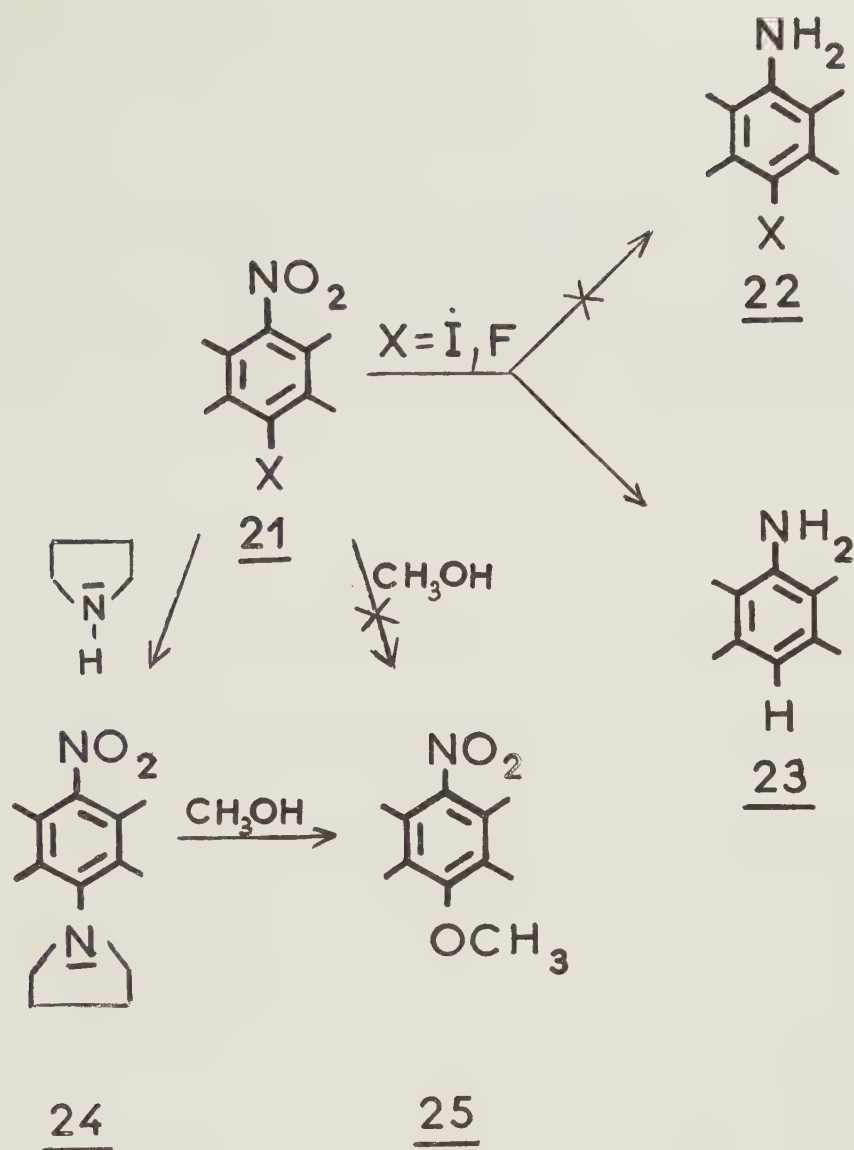
Par contre, si l'on traite le fluoroborate 11 par une solution d'iodure de potassium, on observe un important dégagement gazeux au fur et à mesure que précipite l'iodo-9 nitro-10 anthracène 20 qui n'était pas connu. Et, dans ce cas, il ne se forme presque pas de diazo-anthrone.

De même, la décomposition selon SCHIEMANN se réalise normalement, par un chauffage modéré sous vide du fluoroborate qui laisse sublimer de fines aiguilles jaunes de fluoro-9 nitro-10 anthracène 21 qui n'était pas décrit.

IV - RÉACTIVITÉ DES HALOGÉNO-9 NITRO-10 ANTHRACÈNES

Comme on devait s'y attendre, la présence du groupement $-NO_2$ sur le carbone méso opposé à celui qui porte l'atome d'halogène confère à cet atome une grande facilité de substitution par les nucléophiles : l'atome de fluor est beaucoup plus mobile que l'atome d'iode, comme il est bien connu pour ce genre de substitution nucléophile en série aromatique.

Nous avons effectivement observé cette propriété lorsque nous avons voulu préparer les fluoro et iodo-9 amino-10 anthracènes 22. En effet, l'action des réducteurs classiques sur les deux halogéno-9 nitro-10 anthracènes aboutit, dans chaque cas, à l'amino-9 anthracène 23. Cette mobilité est mise en évidence d'une manière plus marquée par action de la pyrrolidine sur le composé fluoré 21 ($X = F$), action qui conduit uniquement au pyrrolidino-9 nitro-10 anthracène 24, par simple contact des réactifs à température ordinaire. Le produit 24 ainsi obtenu présente à son tour des propriétés singulières : un chauffage au reflux dans le méthanol le transforme, en effet, en méthoxy-9 nitro-10 anthracène 25 connu, alors que le méthanol au reflux reste sans action sur le fluoro-9 nitro-10 anthracène. Il en est de même pour le composé iodé 21 ($X = I$) mais, dans ce cas, l'atome d'iode est moins électronégatif



et la substitution par la pyrrolidine ne se produit plus à température ordinaire mais par chauffage des réactifs.

Nous n'avons pas engagé plus loin l'étude du pyrrolidino-9 nitro-10 anthracène 24, mais il semble probable qu'on puisse, par son intermédiaire réaliser aisément la synthèse de composés diversement substitués en méso de l'anthracène dont la préparation par d' autres voies serait plus délicate.

Nous pouvons remarquer que le passage du fluoroborate 11 au dérivé fluoré 21 permet d'effectuer des substitutions nucléophiles sur le sommet opposé au groupement nitro qui est préservé dans la réaction, alors que, pour le sel 11, l'attaque du nucléophile s'effectuait au niveau du groupement nitro qui était éliminé. Les réactivités de ces deux composés apparaissent, par suite, comme complémentaires et doivent permettre un accès relativement aisé à toute une gamme de composés anthracéniques méso substitués connus ou inconnus.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les points de fusion sont déterminés de façon instantanée au bloc de Maquenne et au banc chauffant de Kofler pour les sels de diazonium. Les spectres d'absorption infra-rouge sont enregistrés sur les appareils Perkin-Elmer 257 et Infracord 137, les spectres d'absorption UV-visible sur un appareil Cary 11. Les analyses élémentaires ont été effectuées soit au Laboratoire de Microanalyse de la Société Roussel-Uclaf, soit au Laboratoire de Microanalyse du C.N.R.S. à qui nous adressons tous nos remerciements.

I. - ACTION DE N_2O_4 SUR LA DIOXIME DE L'ANTHRAQUINONE 3

1°) FLUOROBORATE DE NITRO-10 ANTHRACÈNE DIAZONIUM-9, 6

On ajoute, à -50°C , 2g de dioxime ($F=308^\circ\text{C}$) préparée selon (19) à une solution de 1,5 à 1,7 g de N_2O_4 dans 10 cm^3 d'éther anhydre. La suspension se colore très vite en rouge foncé. Après 90 mn environ de réaction, cette suspension qui est devenue jaune-orangé est centrifugée très rapidement, lavée à l'éther (refroidie à -20°C) jusqu'à neutralité. On recueille ainsi environ 1,7 g ($\text{Rdt} \sim 60\%$) d'une poudre orange sale qui se décompose avec explosion vers 150°C . Le spectre IR de ce produit révèle l'existence d'une bande intense à 2200 cm^{-1} caractéristique d'une fonction diazonium. Ce composé ne supporte pas la purification par dissolution dans l'acétonitrile et reprécipitation à l'éther. Dans CH_3CN , on observe un dégagement gazeux important et la précipitation d'un mélange de diazoanthrone 9 et d'anthraquinone.

Passage au fluoroborate

A une suspension de 1,7g de nitrate de diazonium 6 dans 400 cm^3 d'éther anhydre, on ajoute sous vive agitation 5 cm^3 d'acide fluoroborique à 34% dans l'eau. Après 15 mn de contact des réactifs, on recueille par filtration 1,36 g d'une poudre orangée. Une seule purification par dissolution dans l'acétonitrile et reprécipitation à l'éther fournit 1 g de fluoroborate

de nitro-10 anthracène diazonium-9, 11, analytiquement pur, $F_{\text{déc}} = 260-265^{\circ}\text{C}$. (Rdt:40 %).

Analyse : $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_2\text{BF}_4$

Calc. %:	C 49,9	H 2,4	N 12,5
Tr :	50,1	2,3	12,1

Spectre IR (suspension dans l'huile de vaseline)

ν -N $\equiv$ NI	2230, 2240 cm^{-1}
ν -NO ₂	1540 cm^{-1}
ν BF ₄	1075 cm^{-1}

2°) PRODUITS SECONDAIRES DE LA RÉACTION.

Les solutions organiques de préparation et de purification sont soigneusement lavées à l'eau, séchées puis évaporées. Par chromatographie sur gel de silice (0,05-0,2) activé une heure à 140°C , on sépare :

- au mélange cyclohexane-benzène (1/1), 220 mg d'aiguilles jaunes, $F=312-313^{\circ}\text{C}$, identifiées au dinitro-9, 10 anthracène (Rdt: 9%).
- au benzène pur, 390 mg d'aiguilles incolores, $F=284-85^{\circ}\text{C}$, identifiées à l'antraquinone (Rdt:23%).
- au benzène à 10% d'éther, 160 mg d'aiguilles orangées, $F=190-192^{\circ}\text{C}$, identifiées à la diazo-anthrone (Rdt:8%).

II. - RÉACTIONS PARTICULIÈRES DU FLUOROBORATE, 11

1°) ACTION DE L'EAU ET DES ALCOOLS

a) Action du méthanol : la diazo-anthrone, 9

50 mg de fluoroborate 11 sont dissous dans 3 cm^3 de méthanol absolu. De la solution méthanolique, précipitent 23 mg d'aiguilles orangées ($F= 190-192^{\circ}\text{C}$) identifiées à la diazo-anthrone préparée par ailleurs (Rdt : 72%).

Avec l'éthanol, on isole 81% de diazo-anthrone.

b) Action de l'eau : caractérisation de l'acide nitreux.

On dissout très rapidement, par petites fractions, 50 mg de fluoroborate 11 dans 40 cm³ d'eau glacée. On centrifuge à chaque fois la solution aqueuse de laquelle précipite la diazo-anthrone (Rdt:98%). On maintient entre -5 et 0°C la solution limpide susceptible de contenir l'acide nitreux que l'on traite par une solution aqueuse de 25 mg de chlorhydrate de para-anisidine. On laisse réagir 5 mn à 0°C, puis on amène le pH vers 10 en traitant par la soude à 10%. On ajoute alors du β naphthol en solution méthanolique. Par nouvelle addition de soude à 10% (pH $\sim$ 14), il précipite de fins cristaux rouge vermillon. Après extraction au benzène, lavage et évaporation, on recueille 72 mg d'une laque rouge. Par addition de méthanol, cristallisent 31 mg de méthoxy-4 benzène azo-1 β naphthol F=142-144°C, identifié à un échantillon de cet azoïque préparé par ailleurs (Rdt:69%).

2°) ACTION DE L'ANILINE

a) Le fluoroborate de la N-phényl diazo-anthrimine 15

100 mg de fluoroborate 11 sont traités par une solution de 27 mg d'aniline dans 1cm³ d'éther anhydre. Le fluoroborate se transforme immédiatement et l'on recueille, après 1 mn de contact des réactifs, 117 mg de cristaux rouge cerise de fluoroborate de la N-phényl diazo-anthrimine 15, que l'on peut purifier par dissolution dans CH₃CN et reprécipitation à l'éther. F_{déc}=220-230°C, (Rdt:quant.)

Analyse : C₂₀H₁₄N₃BF₄

Calc. %:	C 62,69	H 3,65	N 10,97
Tr. :	62,55	3,62	10,73

Spectre UV-visible (éthanol): $\lambda_{\max}$ nm (log ϵ) 485(3,37) ; 407(4,02) ;
320(4,15) ; 254(4,65) ;
232(5,13).

Spectre IR (suspension dans l'huile de vaseline):

ν	N-H	3280 cm ⁻¹
ν	C=N ⁺ -H	2140 cm ⁻¹
ν	=N=N	2080 cm ⁻¹
ν	C=N	1695 cm ⁻¹
ν	BF ₄ ⁻	1070 cm ⁻¹

b) La N-phényl diazo-anthrimine, 16.

130 mg de fluoroborate 15 sont traités à température ordinaire par une solution saturée d'acétate de sodium dans le méthanol. Les cristaux se transforment sans dissolution apparente et l'on recueille aussitôt 96 mg d'aiguilles jaune orangé de N-phényl diazo-anthrimine, 16, F_{déc}=147-148°C (méthanol) (Rdt. quant.).

Analyse: C₂₀H₁₃N₃

Calc. % :	C	81, 35	H 4, 40	N 14, 22
Tr. :		81, 39	4, 44	14, 42

Spectre UV-visible(éthanol) : $\lambda_{\max}$ nm log(ϵ) 407(4, 04) ; 322(4, 15) ;
258(4, 23) ; 233(4, 41).

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) :

ν	=N=N	2060 cm ⁻¹
ν	C=N	1615 cm ⁻¹

3°) ACTION DE L'AMMONIAC

On prépare une solution d'ammoniac sec dans l'éther anhydre et l'on ajoute à cette solution 100 mg de fluoroborate 11 ; on observe alors la dissolution d'une partie de la suspension.

a) Après centrifugation, on sépare 50 mg de cristaux jaune orangé, insolubles dans l'éther, de fluoroborate de diazo-anthrimine 17, F_{déc}=265-270°C.

Analyse : C₁₄H₁₀N₃BF₄

Calc. % :	C	54, 76	H 3, 26	N 13, 68
Tr. :		54, 48	3, 24	13, 43.

Spectre IR (suspension dans l'huile de vaseline) :

✓ N-H	3320 cm ⁻¹
✓ C=N [⊕] -H	2120, 2095, 2080 cm ⁻¹
✓ $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{=N=N} \end{array}$	2060 cm ⁻¹
✓ BF ₄ ⁻	1060 cm ⁻¹

b) De la solution étherée, évaporée sans chauffage, on peut isoler des aiguilles rouge orangé, vraisemblablement de diazo-anthrimine 18 dont l'étude a été différée F_{déc} = 170-172°C.

Spectre IR (en solution dans CCl₄)

✓ NH	à	3060 cm ⁻¹
✓ N=N	à	2060 cm ⁻¹

4°) ACTION DE LA PARATOLUÈNE SULFONE HYDRAZINE

Lorsqu'on fait réagir la para-toluène sulfone hydrazine préparée selon (20) en solution dans le THF sur le fluoroborate 11, on observe un dégagement gazeux important. La solution obtenue est évaporée, on recueille une résine brune qui, par addition de méthanol, laisse cristalliser le nitro-9 anthracène 14 que l'on identifie à un échantillon authentique.

III. - RÉACTIONS NORMALES

1°) COPULATION DE 11 SUR LE β-NAPHTOL

On ajoute rapidement, sous vive agitation, 500 mg de fluoroborate 11, mis en suspension dans l'eau par petites fractions, à une solution de 300 mg de β-naphtolate de sodium dans l'eau. On agite deux heures à 0°C. Le précipité violet est extrait à l'acétate d'éthyle. La solution organique est lavée à la soude aqueuse à 10% puis à l'eau jusqu'à neutralité. Par concentration de la solution, on obtient une laque violette d'où nous séparons par chromatographie sur colonne de gel de silice :

- 160 mg de nitro-10 anthracène azo-9 β -naphtol 19,

$F_{inst} = 253-254^{\circ}C$ (Rdt. 40%).

- 180 mg de diazo-anthrone $F_{inst} = 192-193^{\circ}C$ (Rdt. 56%),

identifié à un échantillon authentique.

Analyse : $C_{24}H_{15}N_3O_3$

Calc. % : C 73,28 H 3,81 N 10,68 O 12,21

Tr. : 73,40 4,0 10,6 12,6

Spectre UV-visible : λ_{max} nm log(ϵ) : 533(4,23)

épaulements à : 445(3,96) ; 295(4,33) ;

257(4,81).

2°) RÉACTION DE SANDMEYER SUR LE FLUOROBORATE

11 : LE IODO-9 NITRO-10 ANTHRACÈNE, 20

100 mg de fluoroborate 11 sont traités par une solution de 50 mg d'iodure de potassium dissous dans le minimum d'eau. Lorsque le dégagement gazeux a cessé, on extrait à l'éther et lave la solution organique à l'eau. Après évaporation du solvant, on recueille 80 mg de cristaux jaune-sale d'iodo-9 nitro-10 anthracène, 20 $F=218-219^{\circ}C$ (éthanol) (Rdt. 80%).

Analyse: $C_{14}H_{18}INO_2$

Calc. %: C 48,15 - H 2,3 - I 36,3 - N 4,0 - O 9,17

Tr. : 48,47 2,38 36,1 4,06 9,21

Spectre UV-visible ($HCCl_3$) : λ_{max} nm log(ϵ) : 400(3,91) ; 378(3,91) ;

359(3,73) ; 344(3,49) ;

323(3,25) ; 262(5,07) .

3°) RÉACTION DE SCHIEMANN SUR LE FLUOROBORATE

11 : LE FLUORO-9 NITRO-10 ANTHRACÈNE, 21

La décomposition par la chaleur, sous vide réduit de 0,2 mm de mercure, de 2,2 g de fluoroborate 11, conduit à 900 mg d'aiguilles jaunes de fluoro-9 nitro-10 anthracène qui sont recueillis sur la partie froide d'un appareil à sublimer. $F=198-200^{\circ}C$ (Rdt. 60%).

Analyse : $C_{14}H_8FNO_2$

Calc. % : C 69,7 H 3,3 F 7,9 N 5,8 O 13,3

Tr. : C 69,7 H 3,1 F 7,9 N 5,6 O 13,4

Spectre UV-visible (HCCl_3) : λ_{max} nm log(ϵ) : 392(3,59) ; 372(3,61) ;
354(3,51) ; 256(4,94) .

Spectre IR (suspension dans l'huile de vaseline) :

✓	NO_2	1510 cm^{-1}
✓	C-F	1080 cm^{-1}

IV. - RÉACTIONS PARTICULIÈRES DU FLUORO-9 NITRO-10 ANTHRACÈNE, 21

1°) ESSAIS DE PRÉPARATION DU FLUORO-9 AMINO-10 ANTHRACÈNE.

200 mg de 21 en solution dans 4 cm^3 d'acide acétique sont traités par une solution de 1g de SnCl_2 dans 2 cm^3 d'HCl concentré, ajoutée goutte à goutte. Après 10 mn d'ébullition, on refroidit à 0°C . Les cristaux obtenus sont centrifugés puis traités par l'ammoniaque en solution dans l'eau (1/1). On reprend alors à l'éther, lave la solution organique et chasse le solvant. Par addition d'une goutte de méthanol, il cristallise 140 mg de cristaux jaune-sale $F=135^\circ\text{C}$ identifiés à un échantillon authentique d'amino-9 anthracène.

2°) ACTION DE LA PYRROLIDINE SUR 21 : LE PYRROLIDINO-9 NITRO-10 ANTHRACÈNE, 24

100 mg de fluoro-9 nitro-10 anthracène 21 analytiquement pur sont traités par 100 mg (excès) de pyrrolidine. Le substrat se transforme sans dissolution pour donner, après lavage à l'éthanol, 88 mg de pyrrolidino-9 nitro-10 anthracène 24 analytiquement pur. $F=138-140^\circ\text{C}$ (Rdt. 76%).

Analyse : $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$

Calc. %:	C 74,0	H 5,5	N 9,6	O 10,95
Tr. :	73,84	5,61	9,71	10,84

Spectre UV-visible (CH_3CN) : λ_{max} nm log(ϵ) : 550(3, 37) ; 373(3, 56) ;
252(4, 76) .
épaulements à : 415(3, 35) ; 380(3, 53) ;
360(3, 50) ; 270(4, 19).

3°) ACTION DU MÉTHANOL SUR LE PYRROLIDINO-9 NITRO-10 ANTHRACÈNE 24 : LE MÉTHOXY-9 NITRO-10 ANTHRACÈNE, 25.

103 mg de 24 (F=137°C) sont portés au reflux du méthanol pendant 5 mn. On amène presque à sec par évaporation sous vide et recueille ainsi 97 mg de méthoxy-9 nitro-10 anthracène 25 F=155°C qui était connu [F=156°C selon(20)] et que l'on a identifié en outre par son spectre RMN.

Spectre RMN : (CDCl_3) : référence interne T.M.S., température 30°C
sur un appareil Varian A60.

- 1 pic à 4,20 ppm relatif aux protons de $-\text{OCH}_3-$
- 1 massif aromatique qui se répartit en trois sous-massifs respectivement centrés à :
 - 8,4 ppm pour les protons 1 et 8
 - 8 ppm pour les protons 4 et 5
 - 7,7 ppm pour les protons 2, 3, 6 et 7.

BIBLIOGRAPHIE

1. Voir chapitre II.
2. J. RIGAUDY, et J. BARCELO, Bull. Soc. Chim., 1968, 3783.
3. J. RIGAUDY, J. BARCELO et M. RABAUD, sous presse.
4. M.J. DANZIG, R.F. MARTEL et S.R. RICCITIELLO, a) J. org. Chem., 1960, 25, 1071. b) J. org. Chem., 1960, 26, 3327.
5. B.G. GILBERT et R.O.C. NORMAN, J. chem. Soc., (B) 1966, 86.
6. K. NAKANISHI, Infrared Absorption Spectroscopy, Holden day, Inc., p.28.
7. S.E. ELLZEY, Jr. Dissert. Abst ., 1959, 20, 1578.
8. J.H. BOYER et U. TOGGWEILER, J. amer. chem. Soc., 1957, 895.
9. S. HÜNIG et K. REQUART, Angew. Chem., 1956, 68, 152.
10. Cl. de MILT et G.V. ZANDI, J. amer. chem. Soc., 1936, 58, 2045.
11. P. GRAY et A. D. YOFFE, Chem. Rev., 1956, 1069.
12. K. CLUSIUS et M. VECCHI, Helv. chim. Acta, 1953, 36, 930.
13. D.T. MANNING et H.A. STANSBURY, Jr., J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 4885.

14. J.P. FREEMAN, J. org. Chem., 1961, 26, 4190.
15. R.M. SCRIBNER, J. org. Chem., 1964, 3429.
16. J. TURCAN, a) Bull. Soc. chim., 1925, 37, 981.
b) Bull. Soc. chim., 1934, 1, 494.
17. R.O. TORTORICI, Gazz. chim. ital. , 1900, 30, 526.
18. K.H. SAUNDERS, the aromatic diazo compound. Arnold et C^a
p. 36.
19. J. MEISENHEIMER et E. MAHLER, Ann. Chem., 1934, 508,
185.
20. Organic Syntheses, 40, 93.
21. J. MEISENHEIMER, Ann., 1902, 323, 239.

Vu et approuvé

Paris, le 13 juin 1969

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

Marc ZAMANSKY

Vu

et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris

Jean ROCHE

